

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE VETERINARIA

**Departamento de Nutrición, Bromatología y Tecnología de los
Alimentos**



**CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y OPTIMIZACIÓN
DE LA TEXTURA DE PURÉS DE PATATA FRESCOS Y
CONGELADOS. EFECTOS DEL PROCESO Y ADICION
DE CRIOPROTECTORES.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Cristina Fernández Fraguas

Bajo la dirección de los doctores
M^a Dolores Álvarez Torres.
Wenceslao Canet Parreño

Madrid, 2008

- **ISBN: 978-84-692-4261-2**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE VETERINARIA



**CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y
OPTIMIZACIÓN DE LA TEXTURA DE
PURÉS DE PATATA FRESCOS Y
CONGELADOS. EFECTOS DEL PROCESO Y
ADICIÓN DE CRIOPROTECTORES.**

TESIS DOCTORAL

CRISTINA FERNÁNDEZ FRAGUAS

MADRID, 2008

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE VETERINARIA

DEPARTAMENTO DE NUTRICIÓN, BROMATOLOGÍA Y TECNOLOGÍA DE
LOS ALIMENTOS



**CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y
OPTIMIZACIÓN DE LA TEXTURA DE PURÉS DE
PATATA FRESCOS Y CONGELADOS. EFECTOS
DEL PROCESO Y ADICIÓN DE
CRIOPROTECTORES.**

Memoria presentada por Cristina Fernández Fraguas para optar al grado de
Doctor por la Universidad Complutense de Madrid



INSTITUTO DEL FRÍO (C.S.I.C.)

Madrid, 2008



**MINISTERIO DE
CIENCIA E
INNOVACIÓN**



**CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

INSTITUTO DEL FRÍO

DÑA. M^a DOLORES ÁLVAREZ TORRES, DRA. INGENIERO AGRÓNOMO Y CIENTÍFICO TITULAR DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (C.S.I.C.), Y D. WENCESLAO CANET PARREÑO, DR. INGENIERO AGRÓNOMO Y PROFESOR DE INVESTIGACIÓN DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (C.S.I.C.),

CERTIFICAN: Que la presente memoria titulada “Caracterización reológica y optimización de la textura de purés de patata frescos y congelados. Efectos del proceso y adición de crioprotectores” presentada por la licenciada en C.C. Químicas y en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Dña. Cristina Fernández Fraguas para optar al grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Ciencia y Tecnología de Productos Vegetales del Instituto del Frío (C.S.I.C.) bajo su dirección, y considerando que constituye un trabajo de tesis, autorizan su presentación para que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente,

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Madrid, a 1 de Septiembre de 2008.

Dra. M^a Dolores Álvarez Torres

Prof. Dr. Wenceslao Canet Parreño



ALCANCE: La gestión y ejecución de proyectos y contratos de investigación en el área de ciencia y tecnología de alimentos y nutrición.



Es tiempo de investigación,
es tiempo de vida,
es tiempo CSIC.

C/ JOSÉ ANTONIO NOVÁIS, 10
CIUDAD UNIVERSITARIA
28040 MADRID, ESPAÑA
TELS.: 91 544 56 07 – 91 549 23 00
FAX: 91 549 36 27



El trabajo que ha dado origen a esta Memoria ha sido realizado en el “Departamento de Ciencia y Tecnología de Productos Vegetales” del Instituto del Frío (C.S.I.C.), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación mediante los proyectos de investigación:

- “Caracterización reológica y optimización de la textura de cremas y purés vegetales frescos y congelados. Efecto de la adición de espesantes y estabilizantes”. (AGL2004-01780/ALI), y
- “Efecto de la adición de ingredientes funcionales en el comportamiento reológico y la textura de cremas y purés vegetales frescos y congelados”. (AGL2007-62851/ALI),

Agradezco la concesión de una beca del Plan de Formación de Personal Investigador durante el periodo 2004-2008 (Orden Nº 7580/2003 de 22 de diciembre), a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y al Fondo Social Europeo.



ALCANCE: La gestión y ejecución de proyectos y contratos de investigación en el área de ciencia y tecnología de alimentos y nutrición.



Es tiempo de investigación,
es tiempo de vida,
es tiempo CSIC.

C/ JOSÉ ANTONIO NOVÁIS, 10
CIUDAD UNIVERSITARIA
28040 MADRID, ESPAÑA
TELS.: 91 544 56 07 – 91 549 23 00
FAX: 91 549 36 27

*"Shakespeare es como el puré de patata,
que nunca te cansas de él".*

Frank McCourt, "Las cenizas de Ángela"

*"Sólo quien haya experimentado la atracción de
la ciencia, puede llegar a comprender su
inmensa tiranía"*

Mary Shelley, "Frankenstein"

*"El genio se compone de un uno por ciento de
inspiración y un noventa y nueve por ciento de
transpiración."*

Thomas Edison

*"Tal vez nunca ninguno de nosotros llegue a
hacer cosas grandes, pero podemos hacer
pequeñas cosas de forma grandiosa"*

A mis padres,

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría mostrar mi agradecimiento a mis directores de tesis, la Dra. M^a Dolores Álvarez Torres y el Dr. Wenceslao Canet Parreño, por su valiosa orientación y ayuda durante la realización de la tesis, así como por su apoyo y estímulo constante durante estos años. Agradecerles también su cálida acogida en el grupo y la confianza que depositaron en mí para desarrollar este trabajo, que es el resultado de una labor conjunta realizada por el grupo durante estos años.

Mayoyes, te agradezco todo el tiempo que has invertido en mí y todo el esfuerzo que has dedicado a este trabajo, mostrándome tu disposición en todo momento, restando incluso tiempo a tus días de descanso. Soy afortunada por poder contar tan de cerca con un ejemplo de trayectoria profesional como la tuya, además de con tu amistad; gracias por todos los buenos momentos que hemos compartido a lo largo de estos años y que espero volvamos a vivir.

Wenceslao, gracias por darme la oportunidad de trabajar en el campo de la Reología, contribuyendo a mi formación científica con tu extensa experiencia y valiosos conocimientos.

Al Departamento de Nutrición, Bromatología y Tecnología de los Alimentos de la Facultad de Veterinaria de la Universidad Complutense de Madrid, especialmente a mi tutor, el Dr. Lorenzo de la Hoz, y a la Dra. Manuela Fernández por la ayuda que ambos me han prestado en la tramitación de esta memoria de Tesis doctoral.

A M^a Estrella Tortosa Tórtola del Dpto. de Biología y Fisiología Vegetal de la E.T.S.I. Agrónomos de la Universidad Politécnica de Madrid, por su prestación de recursos en los estudios histológicos.

A Premium Ingredients, s.l., por la aportación desinteresada de los crioprotectores con los que se ha llevado a cabo una parte importante de este trabajo.

A todo el personal del Instituto del Frío (seguridad, limpieza, administración....) que de alguna manera ha contribuido a hacer más fácil y agradable mi trabajo y que con apoyos sencillos, pero no por eso menos importantes, han ayudado a llevar a cabo esta tesis.

Al Dr. Francisco Morales y Lola Gómez por su amable acogida cuando llegué al Instituto. Fran, Lola, fuisteis los primeros en guiar mis pasos en esta andadura en el mundo de la investigación, gracias por proponerme nuevos retos y estimular mi curiosidad.

A todos los miembros y compañeros del Departamento de Ciencia y Tecnología de Productos Vegetales, especialmente a Eva, por sus cariñosas atenciones, y por la alegría y sonrisa con la que me anima cada día; a M^a Carmen Rodríguez, excelente profesional a la vez que cercana y humana, por interesarme siempre por mí y mi trabajo.

A mis compañeros del Instituto, Joaquín, Ana, Gema, Irene, Ricardo.... que con sus consejos, simpatía, e interés mostrado han hecho más agradable y llevadero el día a día en este último periodo de la tesis. Rubén, gracias por prestarme un hombro sobre el que llorar y otro sobre el que reír.

A los que estaban cuando comencé este camino y ya se fueron del Instituto pero permanecen en mi recuerdo, Gero y Joao, por nuestro interesante intercambio de idiomas y los momentos tan especiales de diversión que disfrutamos.

A Jaime Navas, por hacerme más amenos los Cursos de doctorado, por compartir temores y nervios, y haberme ayudado en los papeleos durante estos años de tesis.

A Elena López, por haberse convertido en una de esas personas que siempre está presente cuando la necesitas, a pesar del poco tiempo que la he dedicado; y a su peque Dani, por la linda sonrisa y el abrazo con los que siempre me recibe.

A Alfonso Lobillo, por su valiosa amistad, por preocuparse por mi incierto porvenir en todo momento y sobre todo ahora que está casi en lo más alto, y por los malos “tragos” y otros muchos más inolvidables momentos de relax y diversión compartidos en tantos viajes.

A mis amigas de Hoyo de toda la vida, Raquel, Natalia, Eva, Ana, Allison, Carol, Picky y Rocío, compañeras de disfraces, viajes, y tantas aventuras y desventuras vividas durante tantos años que nos unen, a las que contaba mis primeras experiencias sobre el puré de patata. Gracias por demostrarme, que a pesar de estos periodos de enclaustramiento en los que nos veamos menos, siempre podré contar con vosotras.

A los que comenzaron siendo compañeros y en estos años se han convertido en grandes y especiales amigos, viviendo muy de cerca la realización de esta Tesis: A Elena Peñas, por animarme y escucharme siempre, en los malos y buenos momentos, y porque sin su valioso apoyo hubiera tardado mucho más en presentar este trabajo. A Juan Antonio quiero agradecerle su infinita paciencia, generosidad e importante contribución, opinión y lectura de este trabajo; le deseo toda la suerte del mundo en este último recorrido de su tesis a la vez que le brindo toda la ayuda, apoyo y cariño que me ha regalado él. Juanan, parte de ti queda plasmada en este trabajo. Sois dos personas excepcionales, personal y científicamente hablando, y estoy segura que obtendréis vuestra recompensa tan bien merecida

A mi familia napolitana, Alle, Luca y Matteo, por su cariño y mostrarme que no existe distancia material si la amistad es verdadera.

A mi familia nicaragüense, Mariví, Abraham y Enrique por haberme considerado siempre la “dottorressa”.

A mi tía del alma, mi tía Jose, y a mi tío Víctor, por quererme y mimarme tanto, por perdonarme no realizar las visitas que debería, y a mi primo Víctor por mostrarme siempre la cara más feliz de la vida.

A mi hermano Javier, a quien adoro y admiro, por su coraje, por ser un ejemplo a seguir a nivel profesional y por su valiosa información sobre el “mashed potatoes”, y a mi cuñadita Mayté, por ser mi mejor amiga y hacer de la hermana que no he tenido, por sus sabios consejos en momentos difíciles y por ser un ejemplo de superación y adaptación a seguir. A ellos dos, gracias de corazón por mantenernos siempre unidos, por las excitantes aventuras y momentos tan divertidos que hemos vivido allende los mares, por todo lo que engloba “Project Lazarus” y por sus empujones, que a pesar de la distancia han llegado como torbellinos cargados de fuerza y energía arrastrando nuestro lema “Esta victoria esta cargada de futuro hasta los dientes”.

El agradecimiento más importante y especial va dedicado a mis padres, quienes me inculcaron la curiosidad por saber, y dedicaron todo su esfuerzo a mi educación, permaneciendo siempre a mi lado y apoyándome en todas mis decisiones. Gracias por vuestra aportación al

desarrollo de esta Memoria, por vuestros cuidados, paciencia y apoyo incondicional desde mis primeros pasos en este sacrificado a la vez que inquietante mundo de la investigación. Me habéis dado todo lo que podáis dar y he recibido más de lo que se puede esperar. Os llevo en mi corazón, y si no fuera por vosotros, no hubiera sido capaz de soportar tantas dificultades y desencantos y por supuesto llegar donde me encuentro en este momento.

Y aún me quedan en el tintero muchas cosas que agradecer, pero no existen palabras con las que compensar toda la colaboración y cariño que he recibido durante esta difícil a la vez que bonita etapa de mi vida.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.2. MATERIA PRIMA	4
1.3. PURÉS VEGETALES. PURÉ DE PATATA CONGELADO	7
1.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS	9
1.4.1. Escaldado	10
1.4.1.1. Enzima Pectinmetilesterasa PME	15
1.4.2. Congelación	18
1.4.2.1. Parámetros del proceso de congelación	20
1.4.2.2. Importancia de la velocidad de congelación	22
1.4.2.3. Daño por congelación	24
1.4.2.4. Métodos de congelación	25
1.4.3. Descongelación	26
1.5. CONSERVACIÓN AL ESTADO CONGELADO	28
1.5.1. Cambios físicos	29
1.5.2. Cambios químicos	31
1.5.3. Efecto combinado de tiempo y temperatura durante la conservación	32
1.6. CRIOPROTECTORES	32
1.6.1. Pectinas	35
1.6.1.1. Pectina de alto metoxilo	36
1.6.1.2. Pectina de bajo metoxilo	37
1.6.2. Carragenatos	38
1.6.3. Goma xantana	41
1.6.4. Proteínas lácteas	44
1.6.4.1. Proteínas de lactosuero	45
1.6.4.2. Caseinato sódico	47
1.7. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL PURÉ DE PATATA	48
1.7.1. Caracterización reológica	50
1.7.1.1. Definición	50
1.7.1.2. Importancia de la reología de alimentos	50
1.7.1.3. Importancia de la reología de los purés vegetales	52
1.7.1.4. Caracterización del flujo. Ensayos en estado estacionario	54

1.7.1.5. Ensayos oscilatorios de baja amplitud (SAOS) o dinámicos.....	59
1.7.1.6. Regla de Cox-Merz.....	63
1.7.2. Evaluación objetiva de la textura.....	67
1.7.2.1. Definición.....	67
1.7.2.2. Importancia de la medida objetiva de la textura en la caracterización de alimentos y desarrollo de nuevos productos.....	68
1.7.2.3. Influencia de la estructura en la textura de los alimentos semisólidos.....	69
1.7.2.3.1. Almidón.....	71
1.7.2.3.2. Sustancias pécticas.....	74
1.7.2.4. Principios de la medida objetiva de la textura.....	76
1.7.3. Análisis sensorial.....	80
1.7.4. Color.....	83
2. OBJETIVOS.....	87
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	93
3.1. MATERIA PRIMA.....	95
3.1.1. Conservación al estado refrigerado.....	95
3.1.2. Estudio y definición de la población de tubérculos a ensayar.....	96
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	96
3.2.1. Preparación de probetas cilíndricas.....	97
3.2.2. Procedimiento de elaboración del puré de patata natural.....	97
3.2.3. Procedimiento de elaboración del puré de patata comercial.....	99
3.3. CRIOPROTECTORES.....	100
3.4. OPERACIÓN DE ESCALDADO A BAJA TEMPERATURA LARGO TIEMPO (LTB o ETB).....	101
3.5. PROCEDIMIENTOS DE CONGELACIÓN.....	103
3.6. CONSERVACIÓN AL ESTADO CONGELADO.....	105
3.7. PROCEDIMIENTOS DE DESCONGELACIÓN.....	105
3.8. CALENTAMIENTO Y CONTROL DE TEMPERATURA DE LAS MUESTRAS.....	106
3.9. MÉTODOS OBJETIVOS DE EVALUACIÓN DE LA TEXTURA.....	107

3.9.1. Ensayo de Perfil de Textura Instrumental (TPA).....	107
3.9.2. Ensayo de Firmeza/Penetración cónica.....	108
3.9.3. Ensayo de Compresión Uniaxial.....	109
3.10. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	111
3.10.1. Ensayos reológicos dinámicos u oscilatorios.....	112
3.10.1.1. Barrido de esfuerzo.....	113
3.10.1.2. Barrido de frecuencia.....	114
3.10.2. Ensayos reológicos en estado estacionario.....	115
3.10.2.1. Caracterización del comportamiento de flujo independiente del tiempo.....	115
3.10.2.2. Determinación del umbral de fluencia.....	117
3.11. MEDIDA INSTRUMENTAL DEL COLOR.....	119
3.12. ANÁLISIS SENSORIAL.....	121
3.12.1. Método descriptivo cuantitativo.....	121
3.12.2. Perfil de Textura.....	121
3.12.3. Análisis de aceptabilidad global.....	121
3.13. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SÓLIDOS SOLUBLES TOTALES.....	122
3.14. DETERMINACIÓN DEL pH.....	121
3.15. GRADO DE SINÉRESIS.....	123
3.16. MATERIA SECA.....	123
3.17. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ENZIMÁTICA PME.....	123
3.17.1. Extracción de la enzima.....	123
3.17.2. Ensayo enzimático.....	124
3.18. ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA.....	124
3.19. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	125
3.19.1. Análisis de varianza.....	125
3.19.2. Correlaciones múltiples.....	128
3.19.3. Metodología de superficies de respuesta (RSM).....	128
3.19.3.1. Optimización de la operación de escaldado a b aja tem peratura- largo tiempo aplicada en el tejido de patata previamente a la congelación y cocción del mismo.....	128

3.19.3.2. Optimización de la operación de escaldado a baja temperatura-largo tiempo aplicada previamente a la cocción realizada para la obtención de puré de patata natural fresco y procesado.....	130
---	-----

4. TRABAJO EXPERIMENTAL.....133

Capítulo I. Caracterización reológica del puré de patata. Efecto de la temperatura y de la velocidad de congelación/descongelación.

I.1. Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures.....	137
I.2. Comparisons of methods for measuring yield stresses in potato puree: effect of temperature and freezing.....	149
I.3. The effect of sample temperature on instrumental and sensory properties of mashed potato products.....	163
I.4. Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes.....	179

Capítulo II. Efecto de la operación de escaldado a baja temperatura -largo tiempo LTB.

II.1. Optimization of low-temperature blanching for retention of potato firmness: Effect of previous storage time on compression properties.....	195
II.2. The effect of low-temperature blanching on the quality of fresh and frozen/thawed mashed potatoes.....	209

Capítulo III. Efecto de la adición de crioprotectores.

III.1. Oscillatory rheological properties of fresh and frozen/thawed mashed potatoes as modified by different cryoprotectants.....	231
III.2. Steady shear and yield stress data of fresh and frozen/thawed mashed potatoes: effect of biopolymers addition.....	249
III.3. Effect of addition of cryoprotectants on the mechanical properties, colour and sensory attributes of fresh and frozen/thawed mashed potatoes.....	267

5. <u>DISCUSIÓN GENERAL</u>	289
5.1. Caracterización reológica del puré de patata	293
5.1.1. El puré de patata como fluido pseudoplástico	293
5.1.2. El puré de patata como gel débil	295
5.1.3. El puré de patata como gel de almidón	298
5.2. Efecto del proceso de congelación/descongelación	300
5.2.1. Purés naturales	301
5.2.2. Purés comerciales	303
5.2.3. Efecto de la velocidad de congelación, modo de descongelación y tiempo de conservación al estado congelado	305
5.3. Efecto de la temperatura de la muestra	310
5.3.1. Purés naturales	312
5.3.2. Purés comerciales	314
5.3.3. Comportamiento de los parámetros derivados de los modelos de flujo	315
5.4. Optimización de la operación de escaldado aplicado a tejido de patata	322
5.4.1. Efecto del tiempo de conservación al estado refrigerado en el comportamiento reológico de tejidos de patata	322
5.4.2. Efecto del escaldado en la firmeza de tejido de patata y su relación con la actividad pectinmetilesterasa PME	326
5.4.3. Optimización del escaldado LTB mediante metodología de superficies de respuesta (RSM)	334
5.5. Efecto del escaldado en la calidad de puré de patata	337
5.6. Efecto de la adición de crioprotectores en la calidad de puré de patata	344
6. <u>CONCLUSIONES</u>	365
7. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	373
<u>ANEXOS</u>	427
Anexo I	429
Anexo II	433
Anexo III	439
Anexo IV	447

1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico y crecimiento progresivo de los países industrializados induce nuevas realidades sociales, entre ellas la reducción drástica del tiempo dedicado a la preparación doméstica de los alimentos. Las necesidades de productos elaborados y la exigencia cada vez mayor del consumidor, ha sido respondida por la industria alimentaria con un, cada día, mayor número de productos procesados y conservados, de más calidad, y con precios más competitivos, habiéndose producido en las últimas décadas una enorme expansión de la industria de los alimentos congelados.

La congelación en comparación con otros métodos de conservación a largo plazo (dsecación, apertización) es un excelente método de procesado y conservación de alimentos, ya que mantiene su valor nutritivo y sus atributos sensoriales con mínimas diferencias respecto a los iniciales del producto. En las últimas décadas, la aplicación de la congelación a la conservación de alimentos ha experimentado un crecimiento progresivo hasta alcanzar un consumo en Europa de 12,3 millones de toneladas en 2006, que supone un consumo per cápita cifrado en 25 kg/habitante y año, y con un crecimiento del 2,2 % respecto al 2005 (Pierce, 2007). Dicho crecimiento se ha visto estimulado por la implantación general de congeladores domésticos y hornos de microondas.

Los productos de origen vegetal se caracterizan por su estacionalidad y por ser especialmente perecederos, sufriendo a partir de su recolección un rápido deterioro de su calidad a temperatura ambiente (Canet, 1988a). Pese a ello, constituyen una de las categorías de alimentos más importantes en lo que se refiere a volumen consumido, contribución nutricional y atributos sensoriales, habiéndose consolidado la congelación, entre las tecnologías de mínimo procesado, como el método más satisfactorio para su conservación a largo plazo, ya que permite obtener un producto final con características muy similares a las iniciales de los vegetales frescos (aroma, sabor, color y valor nutritivo), apreciándose únicamente el mayor o menor deterioro de su textura en el caso de un procesado no adecuado, (Canet, 1989b). Hay diferentes etapas en el proceso de congelación en las que puede producirse una pérdida de calidad: el procesado inicial y preparación previa a la congelación, el proceso de congelación en sí mismo, la conservación al estado congelado y la descongelación final (Reid, 1992; Álvarez y col, 1999). Las bajas temperaturas comúnmente establecidas para la conservación de

alimentos congelados (-18 °C) permiten mantener su calidad inicial y valor nutritivo desde una recolección a la siguiente con un amplio margen de cobertura.

En 2006 España era el 4º país europeo en cuanto a volumen total de productos congelados consumido con 1,288.900 t, y el 6º en cuanto a consumo per capita (31,9 Kg.), con un incremento respecto al 2005 del 2,6%. El volumen de vegetales alcanzó las 334.200 t, siendo España el 5º país en cuanto a volumen de vegetales congelados consumidos. Los productos de patata suponen 141.300 t, con un consumo per capita de 3,5 kg/año, muy por debajo del consumo que le corresponde en comparación con el desarrollo de su mercado de congelados, lo que evidencia la potencialidad futura en España del mercado de productos congelados tomando como base la patata. Las comidas preparadas congeladas, con 207,000 toneladas en 2006, supone que España es el 3^{er} país europeo en cuanto a su volumen consumido, siendo este mercado de las comidas preparadas el cuarto subsector en importancia después de los productos de la pesca, los helados y los vegetales congelados (Pierce, 2007).

Especial aceptación por parte del consumidor español tienen los purés de vegetales obtenidos de patata, zanahoria, calabacín, etc. e incluso mezclas a base de patata con zanahoria o con puerro y cebolla, o con brécol o apio, con preparación a base de cocer el producto fresco y troceado y preparación tradicional mediante homogeneizado y tamizado hasta alcanzar la consistencia y textura deseadas, siendo este proceso especialmente largo y tedioso que va en contra de un valor añadido que cada día tiene mayor importancia en todo alimento, como es una preparación y disponibilidad rápida.

Por tanto, se considera de alto interés la obtención de purés preparados a base de patata, zanahoria, calabacín, puerro, espárrago e incluso posibles mezclas cuya presentación final sea en raciones unipersonales (100 g) o familiares (500 g) refrigeradas o congeladas de descongelación y calentamiento rápido mediante microondas y por tanto preparación inmediata, cuyo consumo es una fuente excelente de fibra, minerales y vitaminas indispensables en una dieta sana y equilibrada para los consumidores de todas las edades (Canet y Álvarez, 2006).

1.2. MATERIA PRIMA

Se ha seleccionado la patata (*Solanum Tuberosum L.*) como materia prima para este estudio dada su importancia económica creciente y por ser el producto vegetal

saludable que más se consume tanto en fresco como procesado. La patata es una herbácea anual que produce un tubérculo, la patata misma, con tan abundante contenido de almidón que ocupa el cuarto lugar mundial en importancia como alimento, después del maíz, el trigo y el arroz.

La patata es un tubérculo cuyo origen se sitúa en la Cordillera de Los Andes y se consume desde hace unos 8000 años. Traída a Europa por los españoles, se propagó rápidamente en todo el mundo. La patata pertenece a la familia de floríferas de las solanáceas, del género *Solanum*, formado por otras mil especies, como el tomate y la berenjena. Actualmente, se cultivan patatas en una superficie estimada de 195.000 km² de tierras agrícolas, desde la planicie de Yunnan en China hasta las tierras bajas subtropicales de la India, a las montañas ecuatoriales de Java y las estepas de Ucrania. En cuanto al volumen cosechado, este tubérculo es el cuarto cultivo alimentario, con una producción en 2007 de más de 320 millones de toneladas. Más de la mitad de este total fue cosechado en países en vías de desarrollo.

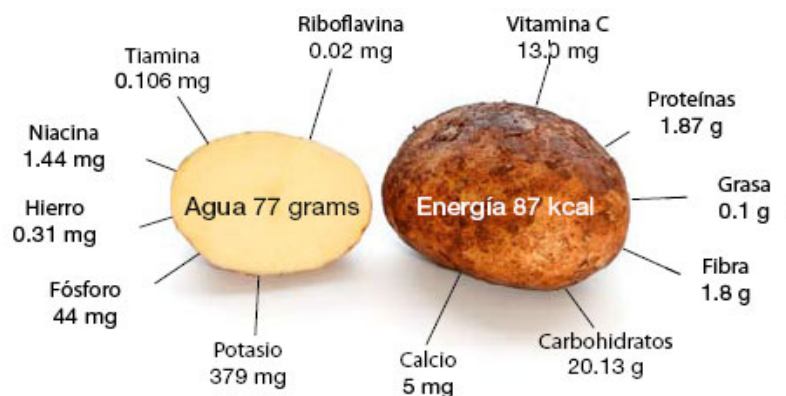


Fig. 1. Valor nutricional de la patata.

La patata ocupa una posición única en nuestra dieta debido a su alto valor nutricional y a que es una buena fuente de energía. Según las distintas variedades, la patata, contiene un 78% de agua y un 22% de materia seca. Entre el 60 y el 80% de la materia seca es almidón, hidrato de carbono complejo, de cadena larga y, por tanto, de lenta absorción, que nuestro organismo asimila de forma sostenida. El contenido de proteína de la patata es análogo al de los cereales, y es muy alto en comparación con otras raíces y tubérculos. Además, la patata tiene poca grasa y abundantes micronutrientes, sobre todo vitamina C, correspondiendo cerca de la mitad de la ingesta diaria recomendada; contiene una cantidad moderada de hierro, pero el gran contenido de vitamina C fomenta la absorción de este mineral. Asimismo, este tubérculo tiene

vitaminas B1, B3 y B6, ácido pantoténico y riboflavina y otros minerales como potasio, fósforo y magnesio, así como fibra y compuestos antioxidantes, los cuales pueden contribuir a prevenir enfermedades relacionadas con el envejecimiento.

Por ello, la patata es un elemento importante en las estrategias destinadas a proporcionar alimentos nutritivos a la población, especialmente a aquella con escasos recursos económicos que padecen carencias alimenticias extremas, ya que es idónea para producirse donde la tierra es limitada y la mano de obra abundante, condiciones que caracterizan a una gran parte del mundo en desarrollo.

En 2005, la FAO estimó que el mundo produjo 314,375.535 t de patatas, y consumió 218.129.000 t como alimento. La producción mundial de patatas ha aumentando a una tasa media anual del 4,5% en los últimos 10 años, y ha superado el crecimiento de la producción de muchos otros importantes productos alimentarios en los países en desarrollo, particularmente en Asia. En España fue esencial en la agricultura durante casi todo el siglo XX, con una producción anual superior a 5 millones de toneladas hasta 1990. Sin embargo, hoy en día, como en el resto de Europa, en España está disminuyendo la producción de patata. En 2007, se produjeron 2,5 millones de toneladas, y la superficie donde se cultiva se redujo de 270.000 hectáreas en 1990 a menos de 90.000. Si bien el consumo de patatas en los países en desarrollo sigue siendo muy inferior al de Europa, todo indica que en el futuro aumentará considerablemente. Actualmente, en España se consumen unos 82 kilos por persona y año, situándose como un alimento importante en nuestra alimentación, aunque no se consume tanto como debería en atención a sus cualidades.

En los próximos 20 años se prevé que la población mundial aumente en promedio 100 millones de personas al año. Más del 95% de este aumento se dará en los países en desarrollo, donde ya se ejerce una intensa presión sobre la tierra y el agua. Por lo tanto, el mundo afronta un desafío decisivo: garantizar la seguridad alimentaria a las generaciones presentes y futuras, a la vez que se protegen los recursos naturales básicos. Según la FAO, la patata forma parte importante de las actividades dirigidas a afrontar estos desafíos.

Por todo ello, en el presente año 2008 se celebra el Año Internacional de la Patata que tiene como objetivo crear conciencia de la importancia de la patata como alimento tanto en los países en vía de desarrollo como en los países desarrollados y resaltar así este importante cultivo y producto alimentario, haciendo énfasis en sus atributos biológicos y nutritivos, y promover de esta manera la investigación y

desarrollo de los sistemas de producción, elaboración de productos derivados, consumo y comercialización. La celebración del **Año Internacional de la Patata 2008** es una ocasión para hacer una contribución válida y eficaz al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo del Milenio de las Naciones Unidas.

1.3. PURÉS VEGETALES. PURÉ DE PATATA CONGELADO

Los alimentos vegetales son consumidos, desde el producto fresco al sometido a una preparación convencional (purés, ensaladas, menestras salteadas, postres elaborados) o como productos sometidos a un proceso de transformación y/o conservación más o menos intenso (congelación).

En el caso de la patata, y especialmente en los países desarrollados, su consumo está pasando del producto fresco a los productos procesados que, tomando como base la patata, permiten obtener alimentos con un alto valor añadido. En respuesta a la creciente demanda de los consumidores hacia alimentos de alta calidad, fáciles de preparar, se han desarrollado nuevas e innovadoras formas de utilización de la patata, siendo sus productos derivados congelados los más importantes. La patata es una materia prima excelente para su inclusión en una gran variedad de platos preparados, y ya que existe relativamente poca variación de color o sabor en los productos procesados de patata, el aspecto más importante de la calidad a considerar es su textura (Abu-Ghannam y Crowley, 2006).

En nuestro mercado, es relativamente reciente la aparición de cremas vegetales que tomando como base la patata y, mezclada con otras especies vegetales, han dado lugar a una variedad de productos refrigerados cuyo consumo a diferentes temperaturas permiten ser una fuente excelente de fibra, minerales y vitaminas indispensables en una dieta sana y equilibrada. La combinación de sabor, textura y apariencia de estos productos influye en la preferencia del consumidor. El entendimiento de cómo estos componentes se relacionan con la aceptabilidad global y de otros factores que determinan las preferencias de esos componentes individualmente podría proporcionar orientación importante en la labor de desarrollo del producto. En los productos referidos, se pone en evidencia el papel coadyuvante que desempeña la patata en las mezclas, siendo igualmente el puré, únicamente de patata, un producto muy aceptado bien como acompañante de una comida preparada o como producto individual. El puré de patata, utilizado también como ingrediente fundamental para alimentación infantil en

forma de potitos, presenta ventajas frente a otros alimentos infantiles basados en cereales, especialmente trigo y cereales relacionados, debido a su efecto hipoalergénico.

Asimismo, existen en el mercado una creciente y amplia variedad de comidas preparadas congeladas, que ofrecen además una mejor manufacturación y flexibilidad en la distribución, mayor seguridad alimentaria y un tiempo de conservación sustancialmente más prolongado que la comida preparada refrigerada, la cual presenta una vida útil relativamente corta.

Por otro lado, los productos a base de puré de patata representan un segmento importante de la comida precocinada tanto para consumo doméstico como para la restauración colectiva. Se comercializan en forma deshidratada, ya sea como copos de patata secados en tambor o como gránulos de patata fabricados por un proceso “add-back” seguido de un secado por aire (Hadziyev y Steele, 1979; Lamberti y col., 2004). Sin embargo, los purés de patata reconstituídos a partir de copos o gránulos de patata presentan aspectos negativos derivados de su proceso de fabricación. Así, las etapas básicas del proceso de secado provocan un considerable daño en las células de patata (Burr y Reeve, 1973), y si además se quiere reducir todavía más el tamaño del copo se provoca mayor daño celular obteniéndose un producto más pegajoso en la reconstitución del puré. A su vez, otro aspecto negativo es la adición de diversos agentes quelantes, emulsificantes y antioxidantes, tales como sulfito, pirofosfato de sodio, BHA y BHT, en la etapa de preparación de los gránulos de patata.

En la restauración colectiva, después de la cocción o la reconstitución, el puré de patata se mantenía frecuentemente en expositores a una temperatura más o menos templada antes de su consumo. Sin embargo esta práctica presentó problemas de pérdida de calidad nutricional de los alimentos, especialmente de vitaminas, provocados por tiempos de atemperamiento excesivos (Platt y col., 1963; Hill y col., 1977). Con el fin de evitar los problemas asociados con el atemperamiento, se desarrollaron sistemas para el consumo de comida precocinada congelada, donde el plato preparado se congela rápidamente después de su cocinado y se descongela en el momento de su consumo. El efecto de la congelación y descongelación en las propiedades organolépticas de este tipo de puré de patata no han sido evaluados expresamente, pero en términos generales se afirma que se puede mantener una calidad organoléptica aceptable de muchos alimentos a través de este proceso (Novais y col., 1982a).

El puré de patata se produce y consume a gran escala en un amplio número de países europeos (Reino Unido, Francia, Bélgica, Bulgaria...), en Estados Unidos y

Canadá, ocupando el puré de patata congelado una posición importante, (Redmond y col. 2002). Multinacionales importantes como Heinz, Unilever o Conagrafoods, incluyen en su actividad un sector dedicado a la comercialización de productos congelados. Marcas como Boston Market, CountryCrock, Lamb Weston o Lutosa entre otras, cuentan entre sus productos estrella con el puré de patata congelado que además de ser fabricado como producto individual, se incluye en una gran variedad de platos congelados como componente principal o como guarnición. El puré de patata congelado es utilizado además de para la elaboración de patatas fritas estilo francés (tipo paja) y patatas fritas tipo chips (Lamberti y col., 2004), también como ingrediente base o intermedio en gran número de especialidades, formas y sabores como croquetas, bocaditos, gratinados, etc., siendo estas especialidades dirigidas a todo tipo de cocina y población (hindú, americana, asiática, mediterránea, etc.) y consumidas casi diariamente.

Actualmente, los únicos tipos de puré de patata que pueden ser adquiridos comercialmente en el mercado español son el puré de patata que se elabora a partir de copos o escamas desecados que es ampliamente aceptado, y un puré de patata a base de copos de patata deshidratados ya reconstituido con escaso éxito comercial.

Por lo tanto, se considera de alto interés y previsible éxito comercial la existencia de un puré de patata congelado cuya presentación final sea en raciones unipersonales o familiares y que con una descongelación y calentamiento final rápido en microondas permita tanto al consumidor como a la restauración colectiva disponer de un producto de alta calidad y estabilidad, para ser servido como un primer plato o como acompañamiento a los platos principales de cualquier comida, evitando el prolongado y tedioso procedimiento de preparación convencional.

1.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

El procesado de los alimentos está constituido principalmente por tratamientos térmicos dirigidos a inactivar patógenos y otros microorganismos capaces de hacerlos no aptos para el consumo. Desafortunadamente, las propiedades sensoriales de los alimentos, color y textura se deterioran durante el procesado. La retención del color, sabor, y la obtención de viscosidades y texturas óptimas durante el procesado térmico son algunos de los parámetros que afectan el éxito de un alimento transformado, siendo

por tanto el mantenimiento de estos parámetros un reto importante en la industria del procesado de alimentos.

El procesado de patata, fundamentalmente constituido por tratamientos térmicos como escaldado, congelación, pasteurización, esterilización, cocción, fritura, etc. da lugar a cambios químicos, físicos y estructurales notorios en el tejido del tubérculo (Miranda y Aguilera, 2006). La optimización de la textura de los productos vegetales procesados, y consecuentemente del puré de patata congelado en estudio, precisa del conocimiento y minimización de los efectos que en la estructura original del producto tiene cada tratamiento térmico integrante del proceso de elaboración, así como de sus posibles interacciones. Un ejemplo de ello lo constituye el hecho que la congelación y la cocción ablandan el tejido vegetal de manera muy distinta. La aplicación de velocidades lentas de congelación causa rotura de paredes celulares mientras que la cocción ocasiona un ablandamiento por separación celular no produciéndose roturas y dejando intacta la estructura de la pared celular (Warren y col., 1975). Estas dos operaciones del proceso, y su método de realización, ocasionarán por tanto efectos cualitativa y cuantitativamente diferentes en la estructura y en las propiedades mecánicas del producto final.

De lo anteriormente expuesto, se deriva la importancia para la optimización de los procesos, de conocer previamente el efecto de cada operación individual en la estructura vegetal, lo que implica estudiar y comparar el grado de daño mecánico ocasionado por la realización de cada una de ellas mediante diferentes métodos y, finalmente, al estudiar los efectos de sus interacciones, seleccionar las especificaciones que preserven al máximo la estructura inicial del tejido. La integración de toda la información relativa al comportamiento reológico de la estructura del producto procesado, permitirá la optimización final de la textura del producto en un proceso completo de congelación.

1.4.1. ESCALDADO

El escaldado es un tratamiento térmico, común a distintos procesos de conservación de vegetales, y especialmente importante en el caso de la congelación por su influencia en la calidad. Este tratamiento consiste en someter el producto a un calentamiento, generalmente por inmersión en agua a 85°C-100°C o en vapor de agua a 100°C durante un tiempo breve.

El objetivo principal del escaldado es inactivar los sistemas enzimáticos responsables de las alteraciones de calidad sensorial (aparición de olores y sabores extraños) y nutricional (pérdidas de vitaminas) que se producen durante la conservación al estado congelado. Además, el escaldado tiene una serie de ventajas secundarias ya que destruye las formas vegetativas de los microorganismos existentes en la superficie de los productos completando la acción del lavado, elimina restos de plaguicidas, mejora el color de los vegetales verdes y elimina sabores extraños consecuencia de gases y otros productos volátiles formados durante el intervalo entre la recolección y el procesado.

La duración del escaldado varía según el método empleado, la especie y variedad del producto, sus dimensiones, estado de madurez y principalmente la temperatura a que se realice el mismo. Las oxidasas, peroxidasas, catalasas, lipoxigenasas son destruidas por el calor durante el escaldado y su eficacia es verificada controlando la actividad de la peroxidasa y catalasa dada su mayor termoresistencia, (Canet, 1989b). El calentamiento durante el escaldado solubiliza las sustancias pécticas y causa cambios irreversibles en la estructura celular y las características mecánicas de los tejidos vegetales, al mismo tiempo que se produce la desnaturalización proteica.

Los efectos negativos del escaldado, principalmente la modificación permanente de la estructura vegetal, la solubilización y destrucción de nutrientes y vitaminas en el medio de escaldado y las modificaciones de color debido a la transformación de clorofilas en feofitinas son tanto más intensos a medida que el escaldado es más largo y a más elevada temperatura (Katsaboxakis, 1984). Por ello, ha recibido una amplia atención científica a fin de reducir, al menos parcialmente, sus inconvenientes, bien acortando el tratamiento térmico o atenuando sus efectos perjudiciales en la calidad sensorial (textura, sabor, color) mediante la aplicación de distintos procedimientos, (Canet y col, 2007).

Un **escaldado a baja temperatura (LTB o ETB)** previo al escaldado convencional a alta temperatura corto tiempo (HTST o ATCT) además de producir la extracción de aire del tejido vegetal, la disminución del contenido de azúcares reductores que están presentes en las capas superficiales del tejido y la gelatinización del almidón, causa un incremento de la resistencia a la rotura de la estructura durante el subsiguiente procesado, presentando el producto una textura final más firme. Cuando el tejido de patata se calienta por encima de 50 °C, los gránulos de almidón intracelular absorben agua y provocan el hinchamiento de las células (Reeve, 1977). A temperaturas

superiores a 70 °C, ocurre la degradación térmica de los polisacáridos de la pared celular, y el almidón de patata se solubiliza y gelatiniza, ocupando todo o parte del citoplasma celular, causando más hinchamiento y separación celular (Hughes y col., 1975).

Los efectos bioquímicos del escaldado a baja temperatura previo al escaldado convencional de patatas fueron estudiados por Bartolomé y Hoff en el año 1972 y en años más cercanos, la literatura acerca de su efecto en la textura de patatas ha sido revisada por Andersson y col. (1994). La importancia del escaldado, tanto por sus efectos beneficiosos en la textura como en otros parámetros de calidad de vegetales sometidos a procesado (congelación, cocción, fritura, enlatado, etc.) ha sido reconocida y ha ocasionado que sea un proceso ampliamente estudiado bajo diferentes perspectivas, y aplicado comercialmente además de en la patata, en gran variedad de vegetales, como zanahorias, coliflor, judías verdes, tomates, pimientos y plátanos (Canet 1980; Fuchigami y col., 1995a; Stanley y col., 1995; Álvarez 1996; Howard y col., 1997; Truong y col., 1998).

El escaldado convencional tradicionalmente se realiza por inmersión en agua entre 80-100 °C o vapor a 100 °C durante tiempos entre 20 s y 15 min dependiendo del medio, tamaño y forma del espécimen (Andersson y col., 1994), causando tanto más daño estructural y pérdida de firmeza del tejido vegetal a más temperatura del medio y duración, pudiendo minimizarse este efecto negativo mediante el control y establecimiento de combinaciones de temperatura y tiempo que optimizan la calidad final. La inactivación enzimática requiere una temperatura relativamente alta y tiempos de escaldado cortos pero suficientes según la especie y variedad; la lixiviación de los azúcares reductores requiere también un tiempo determinado y para evitar la sobrecocción de la patata es necesaria una baja temperatura de escaldado. Todo ello, unido a su efecto ya mencionado en la calidad hace necesario optimizar la operación de escaldado.

Entre los diversos procedimientos utilizados para alcanzar las premisas comentadas y así aminorar, al menos parcialmente, los efectos negativos del escaldado en la estructura vegetal, destaca la realización del **escaldado en etapas**, concretamente en dos etapas, el cual combina bajas temperaturas durante tiempos relativamente largos, seguido de mayores temperaturas durante tiempos cortos siendo efectivo tanto para minimizar la degradación de textura de los vegetales, como para la destrucción de enzimas indeseables. En la literatura existen condiciones óptimas de escaldado para

distintas operaciones de proceso de patatas. La primera etapa de escaldado en patatas tendría que realizarse en un intervalo de temperatura comprendido entre 50 y 70 °C, produciéndose un aumento de la fracción ácida péctica y de la firmeza con el tiempo de escaldado (Moyano y col., 2007). Sin embargo, Brown y Morales (1970) recomendaron como especificaciones óptimas en el escaldado de patatas previo a la fritura, 80 °C y 15 min para la primera etapa y 95 °C y 1 min para la segunda etapa. Canet y col. (1982a, b) compararon el escaldado convencional de rodajas de patata (cv. *Jaerla*) (97 °C, 2 min) con un escaldado a 80 °C, 6 min, y distintos escaldados con una primera etapa a (50, 60, 70 °C) seguida de enfriamiento, y una segunda etapa a 97 °C 2 min, concluyendo que la primera etapa a 70 °C produce una mejora de la textura puesta de manifiesto incluso después de la congelación y cocción. Estos resultados fueron confirmados por Álvarez (1996) en patata cv. *Monalisa* y recientemente por Carbonell y col. (2006) en la variedad *Cultra*.

Pese a existir una gran variabilidad entre las especificaciones óptimas aportadas para el escaldado en etapas por diversos investigadores, todos ellos coinciden en señalar que la primera etapa del escaldado a baja temperatura y largo tiempo tiene por objeto controlar el color del producto final y mejorar su textura aumentando la firmeza del tejido, debiendo efectuarse entre 50-70 °C. El objetivo de la segunda etapa realizada a alta temperatura y corto tiempo es alcanzar la inactivación enzimática suficiente para evitar la aparición de alteraciones de la calidad durante la conservación al estado congelado.

Ya que el escaldado se desarrolla durante la preparación de la materia prima, las condiciones de este pretratamiento ejercen un efecto en la aptitud de los tejidos vegetales a resistir las tensiones producidas por los posteriores procesos dependientes de la temperatura tales como cocción o congelación/descongelación. Así, se han encontrado distintas especificaciones óptimas de temperatura y tiempo de escaldado que causan un marcado incremento de la firmeza de distintos vegetales, el cual persiste a través de las etapas posteriores de proceso como el enlatado y esterilización (Huang y Bourne, 1983; Chang y col., 1993; Stanley y col., 1995; Lee y col., 1999), el secado (Tseng y Chang, 1988 a, b; Quintero-Ramos y col., 1992) y la fritura (Aguilar, 1995; Aguilera-Carbó, 1996; Aguilar y col., 1997). Temperaturas de escaldado comprendidas en el intervalo 55-75 °C, reducen el deterioro estructural de vegetales cocidos durante el posterior procesado, proporcionando una manera excelente y segura de preservar la textura (Verlinden y col., 2000). Bourne (1992) mostró que el escaldado a temperaturas desde 59 a 71 °C durante 20 min, incrementó la firmeza de rodajas de manzana en un 50-400 % con respecto a la de

aquellas que son cocidas mediante un escaldado convencional. Asimismo, se ha demostrado que un escaldado prolongado entre 50 y 80 °C aumenta la firmeza del producto después de la cocción (Bartolome y Hoff, 1972; Keijbets, 1974; Van Buren, 1979; Andersson y col., 1994; Verlinden y De Baerdemaeker, 1997; Agblor y Scanlon, 1998; Van Dijk y Tijskens, 2000; Van Dijk y col., 2002c). Otros estudios demostraron el aumento de firmeza de tejido de patata congelado y descongelado, escaldados a 50-70 °C antes de la congelación (Canet y col., 1982a, b; Canet y Hill, 1987), de tejido de patata calentado a 75 °C antes de la cocción (Taguchi y col., 1991), y de patatas fritas francesas escaldadas a 55-70 °C (Aguilar y col., 1997).

A la hora de **optimizar el escaldado como una parte integrante del proceso de congelación**, Reid (1992) señaló que el criterio que debe considerarse para obtener las especificaciones de temperatura y tiempo óptimas, es la obtención de un producto más aceptable por el consumidor. En este sentido, y puesto que muchos productos vegetales escaldados y congelados son cocidos antes de su consumo, puede pensarse que la duración del tratamiento de escaldado no tiene porqué afectar a la calidad del producto cocido, sino solo al tiempo de cocción necesario para su consumo. Un escaldado convencional sería suficiente para evitar los cambios indeseables comentados a lo largo de esta sección, pero los tratamientos térmicos aplicados posteriormente son también responsables de la pérdida de textura en frutas y vegetales. Este problema llega a ser más crítico para los productos congelados, ya que un escaldado riguroso incrementa el daño producido por el proceso de congelación en el tejido dado que se inducen cambios estructurales que se mantienen durante la congelación y son detectables incluso después de la cocción (Canet, 1980). Brown (1979) puso en evidencia que en tejidos dañados por el escaldado, la congelación a velocidades lentas puede dar lugar a cristales de mayor tamaño que una célula, dado que crecen a través de los poros de las membranas de una célula a otra. Lasztity y col. (1992) señalaron que el escaldado y la posterior congelación hace que el tejido no sea capaz de mantener las diferencias de concentración y de presión en sus células, dado que las paredes celulares resultan dañadas; en general, si las células son relativamente pequeñas y también los espacios intercelulares, la textura es generalmente más firme después de la congelación (Reeve, 1970). Fuchigami y col. (1995a) encontraron que la velocidad de congelación en la firmeza de zanahorias escaldadas tiene el mismo efecto que en zanahorias frescas, aunque este efecto es menos significativo en el producto escaldado previamente a su congelación, debido a que la estructura vegetal se encuentra ya dañada. El escaldado

convencional ejerce un efecto sobre los gránulos de almidón y sustancias pécticas de las patatas congeladas, resultando en una textura blanda y provocando pérdida de nutrientes (Canet y Hill, 1987). Sin embargo, con las condiciones de proceso adecuadas, el escaldado provoca que la textura final de los productos procesados sea más firme que sin precalentamiento. Además es bien conocido que el escaldado y otros pretratamientos tales como la impregnación a vacío, combinada con sustancias químicas como el cloruro de calcio, afectan la textura del tejido vegetal (Del Valle y col., 1998). Un proceso de escaldado en dos etapas de 70 °C durante 10 min seguido de un enfriamiento en agua y un escaldado convencional a 97 °C durante 2 min (Canet y Hill, 1987) mejora la textura de la patata congelada. Carbonell y col., (2006) confirmaron estos resultados estableciendo las mismas combinaciones óptimas de escaldado (70° C, 10 min seguido de 97° C, 2 min) para preservar la calidad de patatas crudas precongeladas.

1.4.1.1. ENZIMA PECTINMETILESTERASA

Hay que destacar que las propiedades texturales de la patata, y de muchos otros vegetales y frutas, dependen de la presencia de sustancias pécticas, que son parte del material intercelular (ver apartado 1.7.2.3.2 de la Introducción). Las enzimas pécticas afectan estas sustancias y por tanto la textura global del alimento (Aguilar y col., 1997). La enzima Pectinmetilesterasa **PME** (EC 3.1.1.11) se ha encontrado en cantidad significativa en muchas frutas y vegetales frescos (Evans y McHale, 1968; Puri y col., 1982; Castaldo y col., 1989) incluyendo la patata. Esta enzima suele ser estable en muchos frutos y vegetales y algunas de sus formas son activadas por los tratamientos térmicos y los cationes metálicos.

La PME es una enzima con alta especificidad por su sustrato. Actúa sobre las sustancias pécticas que forman parte del material de la pared celular. La enzima desmetila los grupos carboximetil $-\text{COOCH}_3$ de las cadenas pécticas, produciendo ácido poligalacturónico y descendiendo el pH (Balestrieri y col., 1990) ya que aumenta el número de grupos carboxilo $-\text{COOH}$ libres en sus posiciones originales. Esto da lugar a una disminución de la solubilidad de la pectina, siendo este efecto más pronunciado en presencia de sales divalentes (Van Buren, 1973). La desesterificación se produce de forma lineal a lo largo de la cadena dando lugar a bloques de grupos carboxilo libres y obteniéndose sustancia péctica parcialmente desmetoxilada. Su acción no produce una desesterificación total debido a la inhibición enzimática

producida por el incremento de las cargas negativas de los grupos carboxilo, cada vez más numerosos (Alonso, 1993). Para la actuación de la enzima son necesarias determinadas concentraciones de cationes divalentes (fundamentalmente Ca^{2+} y Mg^{2+}) en el medio de reacción, si bien dichos cationes no forman o parecen formar parte de su estructura. Los grupos carboxilo libres están disponibles para reaccionar con el Ca^{2+} o Mg^{2+} (Van Buren, 1979; Adams, 1991; Stanley y col., 1995). Este entrecruzamiento entre los grupos carboxilo libres y los cationes divalentes aumenta el número de puentes metálicos, originando pectatos insolubles que resultan en una disminución de la solubilidad de la pectina. Como consecuencia, se incrementan las fuerzas de cohesión intercelulares entre células adyacentes, por lo que se refuerza la estructura de la pared celular, aumentando la resistencia del tejido expuesto a una posterior degradación térmica y/o hidrólisis ácida (Kertesz, 1951; Bartolome y Hoff, 1972; Lee y col., 1979; Stanley y col., 1995; Tijskens y col., 1997) y consecuentemente mejorando la textura del vegetal.

En el tejido de patata fresco, se le atribuye una contribución al ablandamiento y degradación de la pared celular durante la maduración y conservación, dado que desesterifica la pectina lo que la hace más propensa a su degradación por la poligalacturonasa. Factores tales como la temperatura, el pH, la presencia de sales y la concentración de sustrato modifican su actividad.

Se ha propuesto que la PME desempeña un papel importante en los procesados por calor de frutas y hortalizas (Adams, 1991) y concretamente en el efecto de firmeza asociado a bajas temperaturas de escaldado (Andersson y col., 1994), ya que el tratamiento térmico afecta las interacciones moleculares de la pectina con los iones divalentes y otros componentes de la pared celular. Existen diversos modelos para explicar este fenómeno (Bartolome y Hoff, 1972; Chang y col., 1993). De acuerdo con la teoría de Bartolome y Hoff (1972), la firmeza del tejido de patata cocido aumenta inicialmente por el escaldado entre 50 y 70 °C durante un máximo de 60 min. El plasmalema celular es dañado a estas temperaturas, dando lugar a una difusión de cationes hacia la pared celular donde produce la activación de la enzima PME, la cual hidroliza los grupos metil-éster del material péctico liberando grupos carboxilo que forman sales con los cationes divalentes presentes en el medio. Esta unión entre cadenas adyacentes da como resultado una mayor firmeza de la estructura y su manifestación en la textura del producto. A temperaturas superiores a 70 °C, la PME se inactiva rápidamente, debido probablemente a la formación de un adicional entrecruzamiento

por cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} que se descompartimentan dentro de las células durante el calentamiento o se disocian de las moléculas de almidón gelatinizado (Moledina y col., 1981; Álvarez, 1996). Son varios los estudios en tejido de patata que confirman esta teoría. Canet (1980) y Canet y col. (1982a) propusieron aplicar tratamientos térmicos a 60-70 °C como mecanismo para incrementar la firmeza de patatas. Carbonell y col. (2006) informaron que la PME se activa con la temperatura en la primera etapa de escaldado (p.ej. 70 °C) y posteriormente la enzima se inactiva en la segunda etapa (p.ej. 97 °C). De este modo, se puede sugerir que el escaldado a baja temperatura aumenta la actividad PME del tejido de patata, siendo ésta otra opción que afecta la calidad textural del producto final.

Sin embargo los mecanismos de firmeza, así como de ablandamiento, que tienen lugar en alimentos vegetales procesados térmicamente no son bien entendidos. Como tal, la PME tiene un largo historial de efectos confusos sobre la firmeza (Lee y col., 1979) siendo la relación entre la actividad PME medida y la firmeza observada inherentemente compleja, y aún está bajo discusión el hecho de que la activación térmica de la PME esté fuertemente ligada a cambios texturales durante el procesado. En el caso de las patatas, como hemos comentado, el efecto del precalentamiento (60 °C) en la actividad PME parece ser responsable del efecto de firmeza (la actividad de la PME permanece constante durante el precalentamiento a 60 °C durante 1 h). Sin embargo, para las batatas, los autores sugieren que el efecto de firmeza causado por el precalentamiento aplicado (70 °C) fue debido a la ruptura del almidón en azúcares y no por la activación de la enzima PME (en este caso la actividad PME parece reducirse con el tiempo de pretratamiento) (Van Dijk y col., 2002c; Walter y col., 2003). Por consiguiente, es de suma importancia establecer una clara relación entre la actividad enzimática PME, el tratamiento térmico y los cambios texturales específicos que tienen lugar durante el escaldado.

Tanto la actividad observada como la aparente de cualquier enzima en un tejido vivo, son el resultado de un complejo sistema de reacciones bioquímicas, por lo que la actividad aparente de la PME en diferentes condiciones escaldado en lotes con distinto grado de madurez, será también compleja (Tijssens y col., 1997). Por consiguiente, no se espera que la relación entre la actividad PME observada y el ablandamiento sea simple. En patatas, se ha encontrado que la actividad PME depende de la localización dentro del tubérculo; los valores más altos corresponden a la localizada en el casquete

extremo del tubérculo y la más baja en el floema interno o parénquima de almacenamiento (Moledina y col., 1981).

Pese a todo, los efectos beneficiosos del escaldado también han sido reconocidos y aplicados comercialmente a otros vegetales procesados, como judías enlatadas y coliflor congelada o enlatada, tomates, patatas y zanahorias. Los máximos efectos de firmeza sobre estos vegetales, podrían obtenerse por escaldado a 55–80 °C durante tiempos comprendidos entre unos pocos minutos a varias horas, siendo este efecto de firmeza atribuido a la acción de la enzima PME. De esta forma, el pretratamiento a estas temperaturas, lejos de producir un ablandamiento del tejido de patata puede mantener, e incluso, mejorar la textura del mismo (Canet, 1980).

1.4.2. CONGELACIÓN

Entre las denominadas tecnologías de mínimo procesado, la congelación es comúnmente aceptada como el método más satisfactorio para la conservación de alimentos a largo plazo. Correctamente aplicada, permite mantener los atributos de calidad y valor nutritivo iniciales del alimento, apreciándose únicamente diferencias en la textura respecto al producto fresco o previamente procesado que se congela, siendo de especial interés adaptar y optimizar los procesos en que se utiliza la congelación al objeto de obviar su efecto negativo en la textura final de los productos (Canet y Álvarez, 2000). Por tanto, la congelación es un método excelente para la conservación prolongada de productos alimenticios en general y de frutas y vegetales en particular (Delgado y Sun, 2001). Este método de conservación de alimentos se ha utilizado durante miles de años debido a la alta calidad de los productos congelados (Persson y Londahl, 1993) y en las últimas décadas ha adquirido un amplio interés generalizado. En términos generales, la congelación proporciona productos alimenticios con mejor sabor, textura y valor nutritivo que cualquier otro método de conservación. En los últimos años, el aumento de congeladores y hornos microondas domésticos ha impulsado un rápido incremento de las ventas de alimentos congelados (Fellows, 2000). Los retos actuales se centran en la eficiencia de la producción y la alta calidad de los productos.

Los tratamientos de congelación ocasionan modificaciones en las propiedades viscoelásticas y texturales de los purés de frutas y vegetales que tienen una gran importancia práctica para su aceptación y consumo. El proceso de congelación del puré de patata engloba diferentes operaciones: los procedimientos previos y la elaboración

del mismo (como ya hemos visto en los apartados anteriores), el proceso de congelación en sí mismo (del que hablaremos en esta sección), la conservación al estado congelado y la descongelación final. Por tanto, el desconocimiento de la aptitud frente a la congelación del puré de patata elaborado con tubérculos de la variedad cv. *Kennebec*, pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo estudios tendentes a conocer el efecto de la velocidad de la congelación en este producto semisólido, su interacción con el efecto de la velocidad de descongelación, su estabilidad posterior durante la conservación al estado congelado, así como esclarecer si son realmente importantes y eficaces las velocidades rápidas de congelación y descongelación en este tipo de producto.

El proceso de congelación consiste en descender la temperatura del producto hasta que su centro térmico alcanza $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniéndose como resultado la cristalización de la mayor parte del agua y algunos solutos. La cristalización del hielo ocurre solo después de causar un grado de subenfriamiento, esto es, reducir la temperatura hasta una temperatura inferior al punto de congelación, entre -5 y $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el estado congelado, la mayoría del agua del producto experimenta un cambio de fase a hielo; este cambio no es completo hasta que la temperatura final del centro térmico es al menos tan baja como la temperatura de almacenamiento. La duración del proceso de congelación depende de la velocidad de congelación ($^{\circ}\text{C/h}$), definida por el Instituto Internacional de Refrigeración (IIR, 2006) como la diferencia entre la temperatura inicial y la final dividida entre el tiempo de congelación, siendo el tiempo de congelación el transcurrido desde el inicio del estado precongelado hasta que se alcanza la temperatura final. El tiempo de congelación depende del tamaño del producto (especialmente su espesor) y su forma, además de por los parámetros del proceso de transferencia de calor y la temperatura del medio de enfriamiento. Durante la congelación tienen lugar tres fases distintas de transferencia de calor y cambio de temperatura (Joslyn, 1966). En la primera fase, la temperatura del producto se reduce hasta el punto inicial de congelación (justo por debajo de 0°C) donde comienza la formación de hielo. En la segunda fase, la temperatura cambia sólo ligeramente ya que la eliminación de calor es compensada por la transición exotérmica del agua líquida a hielo. La duración de la segunda fase es función de la cantidad de agua de la muestra y de la velocidad de enfriamiento. La reducción del tiempo de esta segunda fase contribuye a la óptima calidad de los productos, incluida la textura (Brennan y col., 1990). La tercera fase se produce cuando la muestra congelada se equilibra con la temperatura del medio de congelación.

1.4.2.1. Parámetros del proceso de congelación. Efectos de la congelación en la estructura y textura.

Numerosas investigaciones (Canet, 1980; Alonso, 1993; Álvarez, 1996; Bustabad, 1999; Martino y col., 1998; Ngapo y col., 1999) ponen de manifiesto que la textura, y por consiguiente la calidad de los alimentos congelados está estrechamente relacionada con el tamaño y la localización de los cristales de hielo formados, que a su vez dependen en gran medida de la velocidad de congelación y de la temperatura inicial y final en el proceso de congelación dependiendo en último término de la tecnología aplicada.

a.) Temperatura inicial de congelación.

La temperatura a la cual los tejidos vegetales comienzan a congelar, es decir, la temperatura a la que se forman los cristales de hielo iniciales, está por debajo de la temperatura correspondiente en agua pura. La magnitud de este subenfriamiento depende de la composición del producto, y aunque es variable para los distintos productos, no es muy diferente entre ellos, siendo directamente dependiente del contenido en sólidos solubles, particularmente azúcares, sales y ácidos, más que del contenido de agua. La cantidad de hielo que se forma a una temperatura dada está también relacionado con el contenido inicial de sólidos solubles (Gutschmidt, 1968). El enfriamiento rápido hace las membranas tisulares vegetales más permeables, con una concomitante pérdida de presión intracelular; sin embargo, es la cristalización la que realmente puede provocar efectos adversos irreversibles en la calidad.

b.) Velocidad de congelación

La velocidad con la que se produce el enfriamiento induce la formación de cristales de hielo, siendo el mantenimiento de la estructura celular función de dicha velocidad. Cuando el agua ha empezado a congelar, la velocidad de cristalización y la ubicación de los cristales dependen de la velocidad de transferencia de calor, de la estructura del tejido, y de la velocidad de difusión de agua desde las disoluciones hasta la superficie de los cristales de hielo. Por tanto, la calidad de los alimentos congelados viene determinada en gran medida por factores que dependen de dicha velocidad.

c.) Tamaño del cristal de hielo

Las etapas de nucleación y crecimiento constituyen el proceso de formación del hielo y por tanto son fundamentales en el tamaño de los cristales resultantes y en la calidad de los alimentos congelados.

c.1) En la velocidad de nucleación a su vez, influyen una serie de factores (Fenemma y col., 1973), como son la viscosidad, las alteraciones físicas, la energía interfacial y el grado de subenfriamiento alcanzado, siendo este último uno de los factores más importantes, ya que afecta la probabilidad y velocidad de nucleación, siendo ésta a su vez dependiente del tamaño de la muestra. Subenfriamientos intensos y prolongados (rápida liberación de calor en congelaciones rápidas) conducen a la formación de un gran número de núcleos que originará cristales pequeños. Por el contrario, subenfriamientos cortos y poco intensos (lenta liberación de calor en congelaciones lentas) originarán pocos núcleos que conducirán a pocos cristales, pero de gran tamaño (Fernández, 2006). Es decir, si la temperatura del sistema disminuye rápidamente por debajo de la temperatura de nucleación, se formarán un gran número de núcleos. El crecimiento de los cristales es entonces más limitado, de manera que el tamaño del cristal de hielo es inversamente proporcional al número de núcleos.

c.2) La velocidad de crecimiento de los cristales está regida por dos fenómenos de transferencia de calor dependientes entre ellos: la temperatura de subenfriamiento y la velocidad de evacuación de calor, y por un tercer fenómeno de transferencia de masa que puede ser limitante del proceso, la transferencia de moléculas de agua desde la fase líquida a la superficie del cristal. El crecimiento de los cristales es proporcional a la velocidad de enfriamiento y está inversamente ligado al descenso de temperatura.

c.3) También hay que tener en cuenta que ciertos solutos, como azúcares e hidrocoloides, pueden producir inhibición del crecimiento de los cristales de hielo, y por tanto afectar su tamaño, mediante mecanismos de absorción a la superficie del cristal, interfiriendo en la adición de moléculas de agua al cristal, mediante el incremento de la viscosidad (y consecuentemente disminuyendo la movilidad de moléculas), formación de compuestos con las moléculas y aumento de la solubilidad de solutos.

c.4) Por último, habría que tener en cuenta el efecto barrera de las membranas celulares sobre el crecimiento y el tamaño de los cristales de hielo (Fernández, 2006).

d.) Localización de los cristales de hielo

La localización de los cristales de hielo, su número y tamaño, junto con su velocidad de crecimiento durante la congelación, causan un mayor o menor deterioro irreversible en la estructura de los tejidos dependiendo de las características la misma (Canet y Álvarez, 2006). Así, se ha mostrado que la velocidad de congelación afecta de distinto modo las estructuras tisulares de espárragos y judías verdes. El deterioro estructural fue más pronunciado en judías verdes, que tienen una estructura

parenquimática con células más grandes y más vacuolas que los espárragos, cuya estructura es principalmente protoplásmica con un relativamente bajo nivel de vacuolas (Brown, 1967; Reeve, 1970).

1.4.2.2. Importancia de la velocidad de congelación

Es ampliamente aceptada la existencia de una estrecha correlación entre la calidad de los alimentos congelados y las rápidas velocidades de congelación.

Cuando un **tejido vegetal se congela lentamente**, los cristales de hielo se forman inicialmente en los espacios intercelulares donde el vapor de agua se condensa dando lugar a los primeros núcleos de cristalización extracelulares (Reeve, 1970). A continuación, y debido al gradiente de presiones de vapor existentes entre la célula y estos cristales de hielo extracelulares, se produce una difusión del agua al exterior de la célula, que aumenta progresivamente el tamaño de los cristales. Paralelamente se produce una concentración de solutos en el interior, lo que aumenta el punto de congelación de la fase no congelada, haciendo más difícil la formación de núcleos de cristalización intracelulares. Como consecuencia del crecimiento de los cristales de hielo intercelulares se dañan las membranas celulares produciéndose una progresiva separación de las células y una plasmólisis del protoplasma celular llegando en algunos casos, según la rigidez de la estructura celular, a su rotura total, pudiendo haber cristales de tamaño mayor que el de una o dos células del tejido original.

Por el contrario, cuando **los tejidos son congelados a velocidades rápidas** hasta una temperatura suficientemente baja en su centro térmico, se aprecia una distribución tanto intra como extracelular de los cristales de hielo, siendo estos numerosos y de tamaño muy reducido. La congelación rápida se produce con una mínima migración del agua a los lugares de cristalización, sin modificaciones sustanciales de la estructura (Fenemma, 1976), manteniendo el tejido una apariencia similar a la del tejido no congelado (Canet y Álvarez, 2000).

Por tanto, la velocidad de congelación rápida, y la consiguiente formación de pequeños cristales de hielo son críticos para minimizar el daño tisular y la pérdida de agua durante la descongelación, siendo por tanto un factor muy importante que afecta en gran medida la calidad de los alimentos congelados (Bevilacqua y col., 1979; Añon y Calvelo, 1980; Bevilacqua y Zaritzky, 1980). Este parámetro, es por otra parte esencial

desde el punto de vista sanitario (crecimiento microbiano), técnico-operacional y económico.

Un gran número de investigadores han puesto de manifiesto la importancia de la velocidad de congelación y el efecto positivo que en la estructura de los tejidos vegetales y frutas tiene el empleo de velocidades rápidas [Canet (1980) en patata, Canet y Espinosa (1983) en zanahorias, Marti y Aguilera (1991) en arándanos y moras, Alonso y col. (1994) en cerezas, Fuchigami y col. (1995 a,b) en zanahorias], mostrando mejor textura y mayor retención de agua cuando se congelan rápidamente. Canet (1980) señala que el aumento de la velocidad de congelación incrementa de forma aproximadamente lineal la resistencia a la deformación y rotura de las paredes celulares en tejidos de patata cv. *Jaerla*; las muestras congeladas a velocidades lentas no presentan punto detectable de rotura en la macroestructura debido a los daños causados por la congelación en las paredes celulares, lo que origina una pérdida total de la presión interna celular y de las características viscoelásticas. Sin embargo, Jul (1982) apunta que el efecto de la velocidad de congelación es significativo solo cuando el producto se congela en muestras de reducido tamaño, disminuyendo significativamente la importancia de la velocidad de congelación al incrementarse el tamaño de la muestra a congelar.

También hay que destacar que actualmente está ampliamente reconocida la influencia que en la congelación de los productos vegetales tienen otros tratamientos térmicos, tales como el escaldado, la descongelación y cocción, y otros factores como el tipo de producto, el envasado y el tiempo de conservación. Sin embargo, esto no significa que se deba minusvalorar la importancia de la velocidad de congelación como factor primario determinante de la calidad final del producto vegetal congelado, dado que la mayoría de frutas y vegetales pierden calidad cuando se congelan lentamente. Anzaldúa-Morales y col. (1999a) observaron que la velocidad de congelación afectó significativamente la dureza de la nuez americana, aumentando en relación inversa a la velocidad de congelación. Las muestras que presentaban una dureza mayor fueron las nueces congeladas a -5°C , es decir, a la velocidad inferior. Claramente, el daño mecánico superior asociado con el desarrollo de grandes cristales de hielo intracelulares resultado propio de una congelación lenta, provocó este endurecimiento. La descongelación más rápida, realizada a 20°C , dio lugar al ablandamiento de las nueces con respecto al control. El efecto de la velocidad de congelación (mayor energía para la congelación más lenta) fue más evidente cuando las nueces se descongelaron

rápidamente. Redmond y col. (2002) examinaron el efecto de diferentes condiciones de congelación (-30, -60, -90 °C) en diversas propiedades derivadas del ensayo de perfil de textura TPA en purés de patata congelados y refrigerados reconstituidos a partir de copos deshidratados.

Actualmente las velocidades de congelación alcanzadas mediante los equipos de congelación disponibles comercialmente son elevadas, y la importancia de este factor en el proceso completo de congelación ha disminuido, creciendo en importancia factores técnicos y económicos tales como el control, monitorización, capacidad, rendimientos, ahorro energético, tiempos de proceso y costes de operación, que deben ser tenidos en cuenta además de las características de calidad del producto (textura, color, deshidratación, exudado, etc.) (Canet, 1989a).

1.4.2.3. Daño por congelación

Aunque el incremento de la velocidad de congelación reduce en gran proporción las posibilidades de formación de grandes cristales de hielo, el daño tisular es inevitable debido a la gran presencia de agua en las estructuras vegetales frescas y productos derivados en forma de puré, por lo que otra estrategia para reducir el daño provocado por la congelación es la adición de crioprotectores, sustancias capaces de ligar e inmovilizar agua, de lo que hablaremos detalladamente más adelante.

Se han llevado a cabo trabajos para determinar el efecto adverso de los ciclos de congelación-descongelación en las propiedades sensoriales y de retención de agua de algunos alimentos, y observaron que las variaciones en sus propiedades son principalmente debidas a cambios estructurales de las células o componentes celulares, así como posibles cambios en la estructura de las macromoléculas (Jul, 1984). Álvarez (1996) evaluó mecánica y estructuralmente en patata (cv. *Monalisa*), el efecto de ciclos de congelación-descongelación así como las oscilaciones de temperatura de conservación. Downey (2002, 2003) estudió el daño estructural provocado por los ciclos de congelación-descongelación en purés vegetales mostrando diferencias en los cristales de hielo intracelulares generados por distintos procesos de congelación.

Los tejidos vegetales poseen una estructura celular semirígida, y la estructura de su pared celular es menos elástica que la membrana celular, por lo que dichos tejidos muestran menos resistencia a la expansión de los cristales de hielo en volumen, de modo que están expuestos a sufrir daño por los cristales de hielo formados en la

congelación. Cuando el agua se congela a presión atmosférica, su volumen aumenta. Este aumento de volumen es favorecido por el hielo I formado, que exclusivamente tiene una densidad más elevada que la del agua líquida, lo que resulta en un aumento de volumen de alrededor del 9% en una congelación a 0 °C, y alrededor del 13% a -20 °C (Kalichevsky y col., 1995). Esto causa daños en el tejido durante la congelación.

Respecto a los mecanismos de daño por congelación en los tejidos vegetales, se ha propuesto cuatro procesos que contribuyen (Reid, 1994), e incluye:

- daño por refrigeración como resultado de exponer al vegetal a bajas temperaturas
- daño por concentración de solutos como resultado del incremento de la concentración de solutos en el líquido no congelado con la formación de cristales de hielo
- daño por deshidratación como resultado de la transferencia osmótica de agua desde el interior de las células.
- daño mecánico provocado por la formación de compactos cristales de hielo.

En el puré de patata, la estructura del gránulo de almidón gelatinizado se daña a temperaturas de congelación debido a la presión ejercida por la matriz de hielo en los gránulos. El grado de modificación o destrucción de los gránulos congelados depende del contenido de humedad en la muestra, del tamaño de gránulo y de la temperatura aplicada (Hopkins y Gormley, 2000; Szymonska y col., 2000; Rodríguez-Sandoval y col., 2008).

Estos daños producidos en el tejido vegetal podrían dar lugar a una pérdida de función de la membrana celular, a la perturbación de los sistemas metabólicos, a la desnaturalización de proteínas, a la transferencia permanente de agua intracelular al medio extracelular, a la inactivación enzimática, y a una amplia ruptura celular.

1.4.2.4. Métodos de congelación

Los distintos métodos de congelación se desarrollaron y han ido evolucionando con el fin de mantener la calidad y textura de los productos congelados lo más cercana posible a la de los productos frescos. Los métodos más comunes utilizados en la industria de alimentos para conseguir una velocidad de congelación óptima de los productos vegetales son, por contacto directo en el caso de productos envasados como espinacas, la congelación por convección forzada de aire y el lecho fluido para productos a granel de tamaños y formas homogéneos, y la congelación criogénica para productos de estructura delicada y alto valor comercial. Para mejorar el proceso de

congelación se pueden aplicar una serie de estrategias que actúen sobre los parámetros del proceso. Una de ellas es reducir la temperatura del medio de refrigeración, hecho en el que se basan principalmente los sistemas de congelación criogénica. Utilizando refrigerantes, tales como el nitrógeno líquido o el dióxido de carbono, se puede someter al alimento a temperaturas extremadamente bajas de congelación. De esta manera, los tiempos de congelación se reducen considerablemente y los alimentos sufren menores pérdidas de calidad, ya que los cristales de hielo formados son pequeños, incluso en alimentos de gran tamaño, como es el caso del puré de patata en estudio. Gutschmidt (1968) mostró que judías verdes congeladas rápidamente por inmersión en nitrógeno líquido presentaron mayor resistencia al corte que congeladas por aire forzado a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ o en una cámara de congelación a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. La textura de fresas congeladas lentamente fue inferior a aquellas correspondientes a fresas congeladas rápidamente a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a aquellas congeladas en nitrógeno líquido. El único inconveniente que presenta esta estrategia son los altos costes del refrigerante. También se han propuesto y desarrollado nuevos métodos principalmente a escala de laboratorio, como la congelación asistida por alta presión (HPSF) (Kalichevsky y col., 1995; Otero y col., 2000) que produce un proceso de congelación rápido e independiente del volumen, a través de la formación de diminutos cristales de hielo que se distribuyen más o menos homogéneamente por todo el producto (Otero y Sanz, 2000; Fernández, 2006). Carbonell y col. (2006) sometieron a patatas (cv. *Cultra*) a cuatro procesos de congelación que proporcionan velocidades de congelación muy diferentes (por convección forzada de aire, por inmersión, criogénica y HPSF), considerando a su vez la influencia del tiempo de conservación al estado congelado durante seis meses después de la cosecha. Estos autores concluyeron que evitando el estallido asociado con la congelación criogénica, esta última proporcionaría una mejor retención de la textura de las patatas (Álvarez y Canet, 1997).

1.4.3. DESCONGELACIÓN

La mejora de la textura que los productos vegetales congelados evidencian cuando se utilizan velocidades rápidas de congelación, puede verse enmascarada no solo durante la conservación al estado congelado, como se ha mencionado previamente, sino por una descongelación inadecuada.

Cuando los purés vegetales congelados, en general, y los de patata en particular se descongelan, es decir, se calientan previamente a su consumo, sus propiedades físicas

se ven alteradas considerablemente en función de los métodos y condiciones finales de la descongelación. En el caso de los productos congelados consumidos sin cocción previa, la operación de descongelación final, y su interacción con la congelación, adquiere una importancia primordial y juega un papel fundamental en la determinación de las propiedades reológicas y de textura final de los productos congelados. Pocos estudios comparan los efectos de los métodos de cocción y/o descongelación final en las propiedades reológicas y en la textura, tanto de tejidos vegetales sólidos como de productos semisólidos. Las propiedades texturales de los purés semisólidos descongelados pueden ser evaluadas mediante propiedades reológicas fundamentales (Álvarez y Canet, 2001a).

El proceso de descongelación generalmente ocurre más lentamente que el de congelación para diferenciales de temperatura iguales pero invertidos. Esto es debido a que la conductividad calorífica del hielo es cuatro veces mayor que la del agua. Cada cristal de hielo que se forma, favorece la congelación de la gota de agua contigua, pero cada gota de agua que se forma funciona como aislante e impide la descongelación de la gota de agua vecina.

Durante la descongelación, el puré de patata está sujeto a daños causados por cambios físicos y químicos. La humedad se separa fácilmente de la matriz del alimento y este agua procedente de los cristales de hielo no vuelve a su localización inicial, dando lugar a un ablandamiento de la textura, exudado y a menudo, a un deterioro inevitable de la calidad global (Rahman, 1999). Así, la literatura sobre congelación de frutas y vegetales, confirma que existe una relación inversamente proporcional entre la velocidad de congelación y la cantidad de exudado durante la descongelación (Rahman y col., 1971; Drake y col., 1981; Marti y Aguilera, 1991).

El efecto de las condiciones de descongelación en el comportamiento reológico es un factor importante en los estudios de las propiedades de flujo. Las condiciones de descongelación tienen una mayor influencia en las propiedades reológicas que el número de ciclos de congelación-descongelación aplicados a cremas o purés vegetales (Álvarez y Canet, 2001a,b). Por tanto, obtener el procedimiento de descongelación óptimo debe ser una preocupación de los tecnólogos de alimentos (Fennema y col., 1973; Kalichevsky y col., 1995). Si el alimento no se descongela rápidamente, se producen cambios estructurales, se forman exudados con el consiguiente aspecto desagradable del alimento y la pérdida de peso. Por tanto, para asegurar la calidad de los

alimentos es conveniente una descongelación rápida a baja temperatura para evitar sobre todo el aumento de temperatura y la excesiva deshidratación de los alimentos.

La **descongelación en microondas** requiere tiempos de descongelación más cortos y menor espacio para el procesado, además de reducir la pérdida de agua, problemas microbianos y deterioro químico (Meisel, 1973; Rosenberg y Bogl, 1987; Taoukis y col., 1987; Virtanen y col., 1997; Li y Sun, 2002). Las velocidades de descongelación de alimentos congelados en la descongelación en microondas dependen de las dimensiones y propiedades del material, y de la magnitud y frecuencia de la radiación electromagnética (Pangrle y col., 1991). La única propiedad de los microondas para penetrar y producir un calentamiento intenso dentro de los productos alimenticios (Tong y col., 1993), hace posible acelerar la descongelación proporcionando una reducción significativa del tiempo de proceso, por lo que hace que esta forma de transferencia de calor sea muy atractiva para los consumidores, investigadores y para la industria alimentaria. Lyons y col. (1972), Perkin (1979) y Tong (1988) informaron de los cambios de temperatura de algunos materiales durante la descongelación en microondas.

La importancia relativa que durante los últimos años se ha concedido a los distintos factores del procesado y conservación, parece haber contribuido a desviar la atención de los estudios del efecto de la descongelación en los tejidos vegetales congelados. Sin embargo, como operación integrante y final del proceso completo, su adecuada realización, puede ser el determinante último de la textura y calidad final de un producto congelado.

1.5. CONSERVACIÓN AL ESTADO CONGELADO

Los productos congelados no permanecen estables durante su periodo de conservación, que puede prolongarse durante meses o incluso años, siendo susceptibles de experimentar un deterioro de su calidad, variable en función del tipo de producto y de la temperatura de conservación (Canet, 1986a, 1989a, 1996). Puesto que a temperaturas de conservación, la proliferación microbiana queda ralentizada (muy pocas bacterias pueden crecer por debajo de los -5 °C y no se ha informado de la existencia de hongos o bacterias que crezcan por debajo de -12.5 °C) y la acción de los enzimas es muy lenta, las pérdidas de calidad que se producen durante la conservación de los productos vegetales al estado congelado a -18 °C, son debidas exclusivamente a

cambios físicos y químicos que se producen en el propio producto, afectando principalmente la textura del producto.

Cancela y col. (2007) investigaron el efecto de diferentes condiciones de congelación y descongelación y de varios tiempos de conservación al estado congelado en las propiedades texturales TPA de cremas comerciales de champiñón, vegetales y de espárrago, determinadas en un intervalo de temperatura variable entre 20 y 40 °C. Asimismo, Rodríguez-Sandoval y col. (2008) evaluaron la textura de la masa de yuca sometida a diferentes tiempos de cocción y condiciones de conservación al estado congelado, a través de análisis instrumental de perfil de textura.

1.5.1. Cambios físicos

Los cambios físicos que afectan la calidad de los productos vegetales congelados durante su conservación son consecuencia de fenómenos de recristalización y de sublimación, relacionados con la estabilidad de los cristales de hielo en el interior y en la superficie del producto.

a) Recristalización.

Durante la conservación al estado congelado se producen cambios metamórficos, generalmente englobados en el término *recristalización*, que se refiere a cualquier cambio en el número, tamaño, forma, orientación o perfección interna de los cristales de hielo después de su formación inicial, debidos a sucesivas fusiones de los pequeños cristales en la superficie, seguido de la recristalización de los grandes, produciéndose un incremento del tamaño del cristal y una reducción en el número de cristales. Esto se debe a que los pequeños cristales resultan más inestables que los grandes al poseer más energía en la superficie por unidad de masa. Estos cambios ocurren generalmente durante el envasado, almacenamiento y distribución, aunque también durante la etapa de procesado (Fernández, 2006). El efecto de la recristalización durante la conservación y la distribución de los productos, puede eliminar los efectos positivos y los beneficios de la congelación rápida. Cuanta más baja es la temperatura, menores son los efectos, considerándose casi despreciables por debajo de los -60 °C. El mayor o menor crecimiento de los cristales de hielo, se acelera como consecuencia de elevadas temperaturas de conservación o por fluctuaciones de temperatura. Monzoni y col. (1975) muestran que el tejido preexistente y las estructuras celulares, no se deterioran básicamente después de seis meses de conservación a -20 °C,

concluyendo que los fenómenos de recristalización no tienen lugar a bajas temperaturas a lo largo de un periodo medio de conservación. Otros autores han encontrado fenómenos de crecimiento de cristales a altas temperaturas de conservación, aunque nunca por debajo de -10 °C (Fennema, 1976; Zaritzky y col., 1982). Existen estudios sobre el efecto de las fluctuaciones de temperatura durante la conservación al estado congelado en la calidad textural y cinéticas de ablandamiento de tejidos de patata usando modelos y tests mecánicos (compresión, corte y tracción) (Álvarez, 1996); la firmeza mecánica de los tejidos congelados disminuía a medida que el número de fluctuaciones aumentaba. Fue posible estimar la pérdida acumulativa de calidad textural durante la conservación, y esta pérdida fue mayor a mayor temperatura de conservación y mayor rango de fluctuación. Cuando el número de fluctuaciones aumentaba por encima de 4, se apreció un deterioro significativo de la firmeza de patata (Ulrich, 1981; Álvarez y Canet, 2000a).

b) Sublimación.

La sublimación de hielo en la superficie del producto puede producirse a lo largo de la conservación de aquellos productos que no se han envasado adecuadamente, causando la desecación del mismo con la consiguiente acumulación del agua extraída en forma de escarcha en el interior del envase. Además de ocasionar pérdidas de peso indeseables, la desecación excesiva del producto puede conducir a alteraciones oxidativas en la superficie del producto (quemadura por congelación) de efecto negativo en la calidad (Canet, 1988). Reid (1992), señala que aunque las fluctuaciones de la temperatura producen gradientes de temperatura con una inversión periódica en su dirección, la humedad no retorna a su localización inicial y las concentraciones diferentes de humedad en las distintas zonas del producto conducen el agua hacia la superficie y desde ésta a la atmósfera que rodea al producto.

Así pues, tanto la *recristalización* como la *desecación superficial*, son aceleradas por fluctuaciones de la temperatura durante la conservación al estado congelado, siendo este fenómeno de menor importancia a medida que la temperatura de conservación disminuye. Exceptuando la textura (Álvarez y Canet, 2000a), no hay evidencias que fluctuaciones de temperatura a temperaturas inferiores a -18 °C, conduzcan a una pérdida de calidad del alimento congelado. Los resultados disponibles sobre el efecto de

la recristalización y sublimación en la calidad son contradictorios, indicando la necesidad de futuros estudios en profundidad sobre este fenómeno.

c) Retracción del almidón: Sinéresis

El almidón está formado por cadenas lineales de glucosa, llamadas amilosa, y por estructuras ramificadas complejas de amilopectina. Los gránulos de almidón en una suspensión fría tienden a hincharse, reteniendo agua, y a una cierta temperatura gelatinizan espesando el líquido. Cuando este gel se deja reposar, las cadenas lineales de amilosa se agregan como si cristalizaran y liberan parte del agua previamente retenida en su estructura, en un proceso llamado sinéresis.

El tiempo de conservación al estado congelado juega un papel importante en la viscosidad aparente y otros parámetros reológicos, cuyo efecto negativo es más significativo en cremas comerciales (Álvarez y Canet, 2001a,b). Este efecto está relacionado con el crecimiento de los cristales de hielo provocado por fluctuaciones cuando el tiempo aumenta. Ello podría causar ruptura de la estructura celular del fluido y originar una mayor pérdida de fluido. Estos factores indican que el tratamiento de congelación provoca un mayor daño estructural en los purés comerciales que en los naturales, debido a la retrogradación del almidón gelatinizado y las condiciones de operación durante el proceso de manufacturación.

1.5.2. Cambios químicos

Los cambios químicos que se producen durante la conservación al estado congelado son debidos a reacciones químicas enzimáticas o no enzimáticas. Su influencia en la calidad es especialmente importante, porque estas reacciones van asociadas a la aparición de olores y sabores extraños, cambios de color debido a la ruptura de clorofilas y otros pigmentos naturales, desarrollo de pardeamiento enzimático y autooxidación de ácido ascórbico. Las alteraciones de color durante la conservación de vegetales congelados como resultado de un pardeamiento enzimático son causadas por la oxidación de fenoles en presencia de oxígeno en productos tales como coliflor, patatas y champiñones. La reacción es catalizada por polifenoloxidasas, dando lugar a quinonas que condensan en la forma de compuestos marrones o rojizos amarronados con una más o menos bien definida composición química. Las quinonas a su vez actúan como oxidantes de otros sustratos tales como ácido ascórbico, antocianinas y demás. Tal pardeamiento enzimático puede ser minimizado por inactivación térmica de

enzimas, adición de inhibidores o por exclusión de oxígeno (Fennema, 1976). El escaldado es claramente el método más apropiado para prevenir el pardeamiento enzimático.

No obstante Brown (1973) señaló que los largos periodos de conservación no necesariamente son perjudiciales cuando se mantiene una temperatura de conservación baja y constante. Este autor estudió este efecto en espárragos y judías verdes conservados durante 4-6 años a -30 °C, no encontrando cambio apreciable de sabor o aroma, ni aumento de daño visible en la pared celular. Canet (1980) no encontró efecto significativo de la conservación al estado congelado a -25 °C en las propiedades mecánicas de tejidos de patata, escaldados, congelados y cocidos previamente.

1.5.3. Efecto combinado de tiempo y temperatura durante la conservación

El deterioro de la calidad inicial debido a cambios físicos y químicos experimentados por los productos durante su conservación es función de la temperatura y duración de la conservación. El efecto combinado de estos dos factores, tiempo y temperatura (T-T), determina la tolerancia (T) del producto a la conservación al estado congelado. Existe una clara necesidad de investigar la importancia de los factores T-T-T para mantener la calidad y estabilidad del puré de patata congelado. Se requieren análisis objetivos y sensoriales para medir atributos de calidad y así determinar la aceptabilidad del producto relacionada con la temperatura de cada una de las distintas etapas de la cadena de congelación, para ser capaz de valorar el verdadero efecto y la importancia relativa de cada una de estas etapas en lo que se refiere a su calidad final.

1.6. CRIOPROTECTORES

En el caso de los purés vegetales, los procesos de congelación y descongelación inducen fenómenos de sinéresis e inestabilidad produciéndose agregaciones y sedimentaciones que causan el deterioro de la textura de los mismos (Downey, 2002). Una estrategia para minimizar el daño causado por la congelación y descongelación es la adición de crioprotectores que interaccionan con el agua (Sych y col., 1990), disminuyendo la velocidad de crecimiento de los cristales de hielo, alterando su forma (Bolliger y col., 2000), y ofreciendo protección frente a los efectos perjudiciales de la descongelación en particular.

Los polisacáridos y las proteínas son dos tipos de biopolímeros que se adicionan en la industria alimentaria a distintos productos con fines tales como controlar la estructura, textura y estabilidad durante el procesado; ambos poseen efecto crioprotector para hacer frente a necesidades específicas como es la mejora de la textura. Asimismo, los polisacáridos se caracterizan particularmente por su capacidad de retención de agua, mientras que a las proteínas se les atribuyen principalmente propiedades emulsionantes y espumantes (Dickinson, 1998). La alta afinidad por el agua de los polisacáridos se debe a que incluyen en sus estructuras un gran número de funciones hidróxilo, que pueden retener moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno, reduciendo de esta manera la fracción de agua disponible para formar cristales de hielo.

Comúnmente, los productos alimenticios incluyen en su composición ambos tipos de biopolímeros (polisacáridos y proteínas) en forma de mezclas con múltiples componentes dificultando el esclarecimiento del papel que desempeñan por separado las proteínas y los polisacáridos en términos de sus propiedades funcionales (Dickinson, 1998). Concretamente, el puré de patata en estudio contiene almidón natural procedente de la patata, calcio y proteína de leche previsiblemente desnaturizada, agua, sal y un biopolímero añadido (polisacárido o proteína) o incluso una mezcla de ellos. Ello pone en evidencia que complejas interacciones entre componentes determinan las características organolépticas del mismo, como resultado de fenómenos de sinergismo/interacción o de repulsión/separación de fases (Tecante y Doublier, 1999).

El interés tecnológico de las mezclas de polisacáridos, en particular entre el almidón y otros polisacáridos, es motivado por la aptitud que las mezclas de estas macromoléculas tienen para influir en la capacidad de gelificación, emulsificación, modificación de la viscosidad, estabilización de suspensiones y capacidad de retención de agua además de proporcionar atractivas propiedades funcionales (Medina-Torres y col., 2003). Los hidrocoloides por tanto son utilizados en productos elaborados a base de almidón para controlar la gelatinización y las propiedades reológicas de los almidones. Procesos como la cocción de pan y pasteles, extrusión de productos a base de cereales, espesamiento y gelificación de salsas, cremas, purés de vegetales y rellenos de pasteles son todos dependientes de la gelatinización del almidón durante su utilización industrial.

Hidrocoloides y azúcares, pueden afectar la cristalización del hielo, tanto en la etapa de nucleación como en el posterior crecimiento de los cristales. La adición de azúcares, aumenta la viscosidad de las disoluciones acuosas y modifica las temperaturas de congelación y de transición vítrea, así como la cantidad de agua congelable. Los hidrocoloides tales como la gelatina, los carragenatos, la goma garrofin o el alginato sódico (Buyong y Fennema, 1988; Levine y Slade, 1989; Fuchigami y col., 2002; Thiebaud y col., 2002) entre otros, tienen poco o ningún efecto en las temperaturas de nucleación, de congelación y de transición vítrea y no afectan la cantidad de agua congelable, pero sí la reducción del tamaño final de los cristales. Las macromoléculas de los hidrocoloides aumentan la macro- y microviscosidad, por lo que la movilidad de las moléculas de agua y soluto se ve claramente disminuida. El crecimiento de los cristales se ve además dificultado por la adsorción de estas macromoléculas sobre los cristales de hielo (Fernández, 2006).

Downey (2002) estudió el efecto de la adición de varios hidrocoloides (goma xantana, goma guar, pectina y carragenato) y de proteínas lácteas (caseinato sódico y concentrado proteico del lactosuero) en la sinéresis y en la máxima resistencia a la penetración en purés vegetales congelados y descongelados, poniendo de manifiesto que dependiendo del vegetal, se puede mantener su calidad o mejorarla después de la descongelación a través de la selección apropiada de un crioprotector. La textura y las propiedades sensoriales de este grupo de productos fueron fuertemente influidas por el tipo y la concentración del crioprotector, y por sus interacciones cruzadas.

Se han llevado a cabo diferentes estudios dirigidos a cuantificar las características reológicas de los hidrocoloides individualmente o en formulaciones de alimentos (Krumel y Sarkar, 1975; Sanderson, 1981; Dickie y Kokini, 1983; Stanley, 1990; White y col., 1993; Abdelrahim y col., 1995; Da Silva y Rao, 1995; Ma y Barbosa-Canovas, 1996; Da Silva y col., 1997). La viscosidad de los hidrocoloides puede verse afectada significativamente por variables tales como la velocidad de deformación, temperatura, presión y tiempo de cizallamiento.

Las disoluciones de hidrocoloides se comportan como fluidos no newtonianos pseudoplásticos (Rha, 1978). Se han utilizado varios modelos para describir el comportamiento de flujo de disoluciones de hidrocoloides, por ejemplo, lineal (Newton o Bingham), ley de la potencia (Ostwald-de-Waele), ley de la potencia con umbral de fluencia (Herschel-Bulkley) y modelo de Casson. El modelo de la ley de la potencia ha sido el modelo más ampliamente empleado para describir el comportamiento de flujo

de disoluciones de hidrocoloides debido a su compatibilidad con los cálculos ingenieriles (Lalande y col., 1991).

El efecto de la concentración en la viscosidad aparente de los hidrocoloides es generalmente descrita tanto por una relación exponencial como tipo ley de la potencia (Rao y Kenny, 1975; Speers y Tung, 1986). Además, la temperatura ejerce una influencia importante en el comportamiento de flujo de las disoluciones de hidrocoloides. Marcotte y col. (2001a) evaluaron la influencia de la concentración y la temperatura en las propiedades reológicas de ciertos hidrocoloides alimentarios seleccionados, observando que las mayores concentraciones de goma dieron como resultado un aumento de las viscosidades newtoniana y aparente (a 50 s^{-1}), siendo la goma xantana el más pseudoplástico y el menos dependiente de la temperatura de todos los hidrocoloides estudiados. Asimismo, los hidrocoloides juegan un papel importante en la aceptabilidad global de los productos alimenticios, al aumentar la estabilidad física de los alimentos y la sensación global que producen en la boca. Por ejemplo, la gelatina, debe su importancia a la excepcional característica reológica de crear la textura “deshacerse en la boca”, típica de un gel de gelatina. Además, muchos hidrocoloides utilizados como agentes espesantes son capaces de la unión reversible o irreversible de determinados sabores (Godshall, 1997; Fischer y Widder, 1997). La adición de gomas a los productos alimenticios cambia muy a menudo el carácter percibido del mismo, y estos cambios pueden ser fundamentales para lograr la aceptación del alimento por parte del consumidor (Osman, 1975; Morley, 1983; Walker, 1983; Houska y col., 1998).

1.6.1. Pectinas

El término pectina representa una familia de polisacáridos estructurales constituyentes de la pared celular primaria de las células vegetales y de las regiones intercelulares de las plantas superiores, donde actúa como agente hidratante y material cementante de la red celulósica (Lau y col., 1985). La pectina consiste esencialmente de una cadena lineal central, compuesta de unidades de ácido D-galacturónico unidas por enlaces glicosídicos α -(1→4), y se caracterizan generalmente por el grado de esterificación o metilación (DE/DM) de los grupos carboxilo (Thakur y col., 1997), y en algunos casos por su grado de amidación (DA) (Capel y col., 2006). El grado de esterificación, definido como la proporción entre los grupos ácidos galacturónicos esterificados y los grupos ácido galacturónicos totales, tiene una influencia decisiva en

las propiedades de la pectina, especialmente en su solubilidad y sus características de gelificación. El DE del 50% divide las pectinas comerciales en pectina de alto metoxilo (HM) y pectina de bajo metoxilo (LM). Generalmente, el grado de esterificación de la pectina natural de alto metoxilo se reduce convirtiendo los grupos metoxilo en grupos carboxilo.

1.6.1.1. Pectina de alto metoxilo (HM)

Se caracteriza por tener un DE típico variable entre 55-80%, y se utiliza extensamente como estabilizante en bebidas lácteas ácidas (Kravtchenko y col., 1995; Koksoy y Kilic, 2004), dado que gelifican en medio ácido y en presencia de altas concentraciones de azúcar u otro tipo de solutos que reduzcan la actividad de agua (Morris, 1998). A pH 3,5, aproximadamente la mitad de los grupos carboxilo del ácido galacturónico se encuentran ionizados, pero por debajo de pH 2 el porcentaje es muy pequeño. Las cadenas de pectinas HM pueden unirse a través de interacciones hidrofóbicas de los grupos metoxilo (Walkinshaw y Arnott, 1981), o mediante puentes de hidrógeno, incluidos los de los grupos ácidos no ionizados, siempre que exista un material muy hidrófilo que atrape el agua. En consecuencia, las pectinas de alto metoxilo formarán geles a pH entre 1 y 3,5, con contenidos de azúcar entre el 55% como mínimo y el 85%. El resultado es una triple configuración helicoidal que se rige tanto por puentes de hidrógeno como por interacciones hidrofóbicas (Oakenfull y Scott, 1984).

En bebidas lácteas ácidas, las moléculas de pectina HM interaccionan con la caseína a través de iones calcio, lo que previene su agregación, sedimentación y, por lo tanto, la separación de suero por estabilización iónica y estérica (Atamer y col., 1999; Lucey y col., 1999). Se ha observado que la pectina HM es efectiva en la producción de una bebida de yogur de larga duración (60 días a 4 °C), dado que previene la agregación de la proteína y la separación de suero asociada con el tratamiento de pasteurización (Atamer y col., 1999; Foley y Mulcahy, 1989). Amice-Quemeneur y col. (1995) observaron un incremento de la viscosidad en geles lácteos ácidos relacionado con la adición de pectina HM. Esta última se ha utilizado asimismo para estabilizar la textura de yogur batido (Basak y Ramaswamy, 1994; Ramaswamy y Basak, 1992).

1.6.1.2. Pectina de bajo metoxilo (LM)

Las disoluciones acuosas de pectina con DE inferior a 50%, se denominan de bajo metoxilo y forman geles en presencia de cationes divalentes, especialmente calcio, en una amplia gama de pH, con o sin azúcar (Fu y Rao, 2001). Se ha señalado que la resistencia del gel se incrementa con la disminución de la temperatura y el incremento de la concentración de calcio, si bien no existe una investigación sistemática de la dependencia de la temperatura como una función del calcio (Lootens y col., 2003). Gilsenan y col. (2000) observaron que la pectina LM gelifica en ausencia de calcio a pH bajo. Estos autores concluyeron que bajo cierto pH, que depende de la temperatura, la pectina LM sufre una transformación en su conformación que induce agregación y finalmente gelificación. El mecanismo de gelificación de la pectina LM depende de la estructura química de la macromolécula (grado de esterificación, peso molecular de la pectina, distribución de los grupos ramnosa) y de las condiciones de entorno, tales como el pH, la resistencia iónica, la concentración de cationes y la temperatura (Axelos y Thibault, 1991). Recientemente, Lootens y col. (2003) investigaron la influencia del pH, la concentración de calcio y la amidación en la gelificación de pectina LM.

Alternativamente, los grupos metoxilo pueden convertirse en grupos amida, lo que resulta en una modificación de algunas propiedades de los geles de pectina, útiles para determinadas aplicaciones (Racape y Thibault, 1989). Las diferentes propiedades que presentan las pectinas de bajo metoxilo (LM) y las pectinas amidadas de bajo metoxilo (ALM) se asocian a su diferente estructura asociada con el carácter hidrofílico superior de la pectina ALM, ya que la amidación sustituye grupos metoxilo (hidrofóbicos) por grupos amida (hidrofílicos). Capel y col. (2006) investigaron los mecanismos de la gelificación de pectinas LM y ALM en función del pH y la concentración de Ca^{2+} , y observaron que la amidación mejora la gelificación en medio ácido, si bien no altera la sensibilidad al calcio. Cuanto mayor es la reactividad del calcio de la pectina, mayor es la temperatura de gelificación (Löfgren y col., 2005), y más enredada y densa es su microestructura (Löfgren y col., 2006). Asimismo, al aumentar el grado de amidación, la temperatura de gelificación también aumenta. Löfgren y col. (2006) caracterizaron geles de pectina LM en presencia de Ca^{2+} mediante medidas dinámicas, investigando para ello las propiedades reológicas de geles de pectina no amidada, amidada y saponificada, en diferente pH, y en presencia y ausencia de sacarosa. Estos autores concluyeron que como consecuencia de su elevada

sensibilidad al calcio, los geles de pectina saponificada tienen un módulo elástico cincuenta veces superior al de los geles de pectina ALM a pH neutro.

La formación de complejos proteína-polisacárido puede mejorar las propiedades funcionales de las proteínas. Recientemente, Arltoft y col. (2008) investigaron cómo la adición de pectina ALM con distinta reactividad al calcio afecta la microestructura, reología y propiedades sensoriales de postres lácteos conteniendo carragenatos y almidón. Estos investigadores observaron que al incrementarse la reactividad al calcio, la microestructura presenta un ordenamiento superior de la pectina y la proteína, reduciéndose la separación de fases.

1.6.2. Carragenatos

El carragenato es un polisacárido lineal aniónico sulfatado, concretamente un poligalactano de alto peso molecular, formado por repetición alternada de unidades de D-galactosa y de 3-6 anhidro-D-galactosa que se unen mediante enlaces glicosídicos alternos α -(1 \rightarrow 3) y β -(1 \rightarrow 4), y pueden estar presentes grupos éster sulfato en algunas o en todas las unidades de galactosa (Stanley, 1990). Estos hidrocoloides son una compleja mezcla de al menos cinco polímeros diferentes, pero básicamente los carragenatos comerciales son tres, kappa (κ -C), lambda (λ -C), e iota (ι -C), y de ellos, los κ - e ι -carragenatos son los que presentan mayor interés en la tecnología alimentaria. En estos dos últimos carragenatos, la unidad ligada en posición 4 se encuentra como 3-6 anhidro, lo que posibilita a la molécula adoptar la estructura ordenada de doble hélice necesaria para la gelificación (Rees y col., 1982). Sin embargo, la estructura química del ι -carragenato (ι -C) difiere de la del κ -carragenato (κ -C) en la presencia de un grupo sulfato adicional en el residuo 3,6-anhidro galactosa, lo que le confiere un carácter más hidrofílico a la molécula (Renn, 1997).

Existen diversas revisiones de su aplicación en alimentos, pero en comparación con otros biopolímeros como la goma xantana y la gelatina, los estudios dinámicos oscilatorios de carragenatos en solución son todavía bastante limitados (Chen y col., 2002), y los relativos a su combinación con almidones se han centrado mayoritariamente en el κ -C (Autio y col., 2002; Lai y col., 1999; Tecante y Doublier, 2002; Verbeken y col., 2004). A su vez, los estudios sobre ι -C se agrupan principalmente en sistemas que contienen micelas de caseína, y se han llevado a cabo análisis de dinámica oscilatoria en sus mezclas con gelatina (Rodríguez y Tecante,

1999), goma mucílago (Medina-Torres y col., 2003), sílice (Shchipunov, 2003) y con diferentes proteínas (Galazka y col., 2001). Recientemente Faria-Tischer y col. (2006) investigaron la capacidad de gelificación de mezclas de ι -C con almidones con diferentes niveles de amilosa, comparando sus características reológicas.

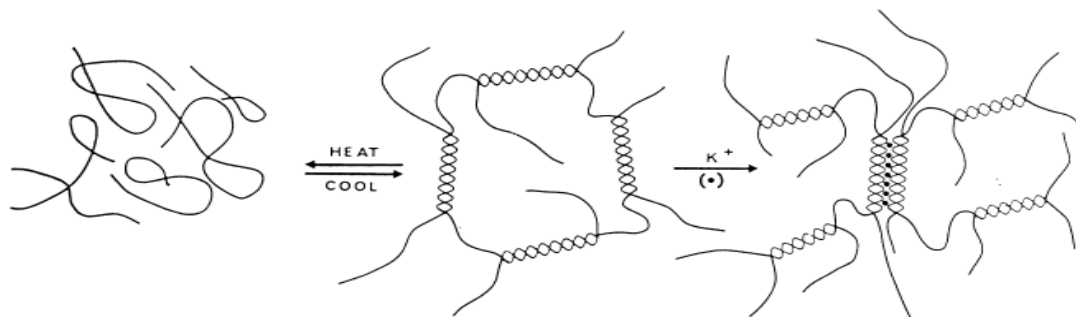


Figura 2. Modelo de gelificación en dos pasos del κ -carragenato. El potasio u otros cationes promotores de la gelificación se indican mediante puntos (•). Adaptado de Snoeren y col., (1975).

Cuando las dispersiones acuosas de κ -C se calientan a temperaturas superiores a 60 °C, el polisacárido se hidrata y adopta una conformación de ovillo al azar. La gelificación se produce durante el enfriamiento a una temperatura crítica, y se ha atribuido a una reacción en dos etapas que implica una transición desde ovillo a hélice seguida de la agregación de las hélices (Morris y col., 1980; Morris, 1998). El enfriamiento posterior aumenta la asociación de las hélices en largas súper-hebras rígidas (Hermansson, 1995). Entre los factores que influyen en el proceso de gelificación de los carragenatos, cabe citar el tipo y la concentración de sales en solución, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la concentración del hidrocoloide y la presencia de otros biopolímeros. Las modificaciones de estos factores afectan tanto la gelificación como las temperaturas de fusión, y por lo tanto, las propiedades reológicas de los geles. El tipo de sal tiene una considerable influencia (Hermansson y col., 1991; Keogh y col., 1995), de manera que se ha señalado que la gelificación del ι -C se mejora en presencia de calcio, mientras que la del κ -C lo hace en presencia de potasio (Montero y Pérez-Mateos, 2002; DeFreitas y col., 1997). Ambos carragenatos forman geles termorreversibles en presencia de cationes (Samant y col., 1993; Ipsen, 1995; Drohan y col., 1997; Mleko y col., 1997; Lundin y Hermansson, 1998; Tziboula y Horne, 1998; Ould Eleya y Turgeon, 2000), de manera que el $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, se unen a los carragenatos bloqueando los grupos sulfato. Dado que los cationes afectan el balance de fuerzas repulsivas y atractivas entre las moléculas, la resistencia óptima del gel se obtiene para determinados niveles de cada catión. Sin

embargo, el ι -C no presenta sitios específicos de unión para iones monovalentes, y por lo tanto, los enlaces surgen sólo de las interacciones electrostáticas; de ahí, que los posibles efectos de los iones monovalentes en la gelificación de este carragenato se atribuyan al nivel presente de impurezas en κ -C (Piculell, 1991). En el caso del κ -C, los iones alcalinos se unen a la hélice del hidrocoloide, de modo que neutralizan parcialmente los grupos sulfato, lo que proporciona un aumento de la agregación de las dobles hélices, aumentando la rigidez del gel. En este estado hidratado, el catión sodio es de mayor tamaño y no puede penetrar fácilmente en las hélices, mientras que el catión calcio provoca agregación de las hélices dando lugar a geles débiles y desmenuzables (Ress, 1969; Piculell, 1991).

Tanto el iota- como el kappa-carragenato pueden formar complejos con micelas de caseína, evitando los fenómenos de separación de fases (Grinsrod y Nickerson, 1968; Hansen, 1968; Hood y Allen, 1977; Skura y Nakai, 1981; Ozawa y col., 1984; Lynch y Mulvihill, 1994). Para explicar dicha estabilización, Snoeren y col. (1975) propusieron utilizando fracciones proteicas lácteas, una interacción electrostática específica del κ -C con la κ -caseína al pH normal de la leche. Sin embargo, la química de la interacción de los carragenatos con proteínas micelares de la leche, y consecuentemente la de sistemas donde aparte de leche coexistan otros polisacáridos (almidón), como es el caso del puré de patata en estudio, es mucho más compleja. Thaiudom y Goff (2003) centraron su investigación en ampliar el entendimiento del efecto del κ -C en la separación de fases en sistemas mixtos proteínas-polisacáridos, examinando la formación de su estructura macromolecular mediante técnicas reológicas. Otros trabajos previos también han puesto de manifiesto el papel del carragenato y sus interacciones (Drohan y col., 1997), así como la separación de fases (Bourriot y col., 1999a) en la reología y estabilidad de sistemas carragenato-proteína láctea.

Los carragenatos son igualmente utilizados en combinación con almidón en postres gelificados (Descamps y col., 1986; Tye, 1988; De Vries, 1992; Rapaille y Vanhemelrijck, 1992; Mleko, 1997) debido a sus grupos sulfato cargados negativamente. Mientras que el almidón confiere cuerpo al producto, el carragenato proporciona la adecuada textura: el producto será firme y quebradizo con κ -C y suave y elástico con ι -C (Imeson, 2000). En general, la adición de hidrocoloides de origen ficológico acelera la formación de un gel de almidón nativo de maíz. Esto ocurre con κ -C, aunque se retrasa con ι -C (Eidam y col., 1995). Durante el calentamiento de κ -C (en presencia de potasio) con almidón de maíz ceroso entrecruzado, los gránulos de almidón

se hinchan más, y el comportamiento viscoelástico de la mezcla es menos acusado en comparación a lo que ocurre durante el calentamiento del almidón aislado (Loisel y col., 2000). Del mismo modo, se constató que la adición de almidones aceleraba la gelificación del κ -C, posiblemente debido a los efectos de acoplamiento entre el κ -C y las moléculas de almidón soluble. En cuanto a la gelificación de ι -C, ésta podría retrasarse por la adición de gránulos de almidón rígido o acelerarse si los gránulos de almidón que se añaden son solubles (Lai y col., 1999; Faria-Tischer y col., 2006).

1.6.3. Goma xantana

La goma xantana (XG) es un polisacárido hidrofílico aniónico de alto peso molecular extracelular producido mediante fermentación viscosa por diversas especies de *Xanthomonas*, siendo *Xanthomonas Campestris* B-1459 la bacteria utilizada comercialmente para su síntesis (Katzbauer, 1998; Song y col., 2006a). La columna vertebral lineal del polímero se compone de residuos de D-glucosa unidos por enlaces β -(1 \rightarrow 4), por lo tanto, es idéntica a la molécula de celulosa. Una rama trisacárida constituida por una unidad de ac.glucurónico entre dos unidades de manosa se une a cada unidad de glucosa en la posición 3 (Jansson y col., 1975).

La XG es un biopolímero no gelificante que subsiste en medios acuosos con una conformación ordenada de cadena rígida (Pelletier y col., 2001): es muy soluble tanto en agua caliente como en agua fría y es capaz de formar disoluciones de alta viscosidad, incluso a bajas concentraciones. A su vez, a su estabilidad a la temperatura y pH, se le atribuye su gran aceptación en la industria (Marcotte y col., 2001a; Ahmed y Ramaswamy, 2004a). Aunque la XG es un hidrocoloide no gelificante, es biocompatible con varias macromoléculas gelificantes y no gelificantes, y varios autores (Dumitriu y Chornet, 1997; Iseki y col., 2001; Alupey y col., 2002) han evidenciado que puede formar un gel estable cuando se combina con los biopolímeros adecuados. La gelificación probablemente se produce tras la formación de zonas de unión estables durante el tratamiento térmico (Yoshida y col., 1998).

La XG presenta una capacidad de retención de agua elevada, por lo que ofrece una excelente estabilidad frente a los procesos de congelación y descongelación (García-Ochoa y col., 2000). Por ello, se utiliza en productos de panadería proporcionando estabilidad durante la cocción y el enfriamiento de la harina de trigo, ofreciendo la posibilidad de mejorar la calidad del pan, tanto durante la conservación al

estado congelado como en su descongelación en microondas. En este último proceso es deseable un aumento de la capacidad de retención de agua, con el fin de obstaculizar la rápida pérdida de agua que se produce, obteniéndose así un producto menos duro (Mandala, 2005). Investigaciones precedentes muestran que la adición de XG aumenta la velocidad de cristalización de la amilopectina a 5 °C en almidón de maíz ceroso (Biliaderis, y col., 1997), y mejora igualmente la calidad de las pastas de almidón de maíz congelado al conferir una textura suave. Además, no obstaculiza la retrogradación de la amilopectina (Ferrero y col., 1994). Lo y Ramsden (2000) observaron que la XG puede reducir la cantidad de agua congelable en sistemas de almidón, mientras que Fernández y col. (2007) indicaron que reduce el tamaño de los cristales de hielo en disoluciones de galactosa.

Entre las propiedades reológicas más significativas de la XG, destaca la viscosidad elevada que presenta a bajas velocidades de deformación, su naturaleza pseudoplástica pronunciada y su excelente resistencia a la degradación por cizallamiento (Speers y Tung, 1986), mientras que, sin embargo, produce poco efecto en la viscosidad de los alimentos a altas velocidades de deformación. Este comportamiento ofrece ventajas a la industria alimentaria: a medida que la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de deformación, el producto se vierte, mezcla y/o bombea más fácilmente, y consecuentemente las propiedades organolépticas de los productos alimenticios se ven favorablemente afectadas. Las variaciones en el intervalo de pH 6-9 tienen poco efecto sobre la viscosidad, e incluso fuera de este intervalo de pH tienen poca importancia los cambios de viscosidad, siendo compatible con la mayor parte de los ácidos y las sales presentes en los alimentos. El carácter pseudoplástico de la XG es más pronunciado que el de otros sistemas polisacáridos debido a su excepcional rigidez, conformación tipo varilla que es más sensible al cizallamiento que una conformación de ovillo al azar (Urlacher y Noble, 1997).

Se ha investigado mucho sobre las propiedades reológicas de disoluciones de XG, tanto diluidas como semidiluidas, y sin embargo, se ha prestado menor atención a la reología de disoluciones altamente concentradas (Lim y col., 1984; Santore y Prud'homme, 1990; Lee y Brant, 2002a, 2002b), pese a que estos sistemas son mucho más trascendentes desde un punto de vista industrial (García-Ochoa y col., 1997; García-Ochoa y Gómez, 1998; García-Ochoa y col., 2000). Song y col. (2006a) interpretaron metódicamente el comportamiento viscoelástico dinámico de sistemas concentrados de XG, midiendo las propiedades dinámicas de disoluciones en diferentes

concentraciones a lo largo de un amplio intervalo de amplitudes de deformación. A su vez, se discutieron los efectos de la frecuencia angular y de la concentración sobre este comportamiento a través de relaciones tipo ley de la potencia. Posteriormente, estos autores (Song y col., 2006b) estudiaron el comportamiento reológico no lineal de flujo en estado estacionario, constatando que las disoluciones concentradas de XG exhiben una magnitud finita de umbral de fluencia y muestran un marcado comportamiento de flujo pseudoplástico no newtoniano. Asimismo, presentan una naturaleza elástica bastante sustancial, siendo aplicables los modelos de Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk, y Heinz-Casson para describir su comportamiento de flujo.

La adición de gomas en general, y de XG en particular estabiliza la textura de las dispersiones de alimentos (Hoeftler, 2004), por lo que asimismo puede utilizarse para estabilizar y mejorar las propiedades reológicas de puré de patata, tanto fresco como después de ser sometido a un proceso de congelación. Varios autores han estudiado el efecto de gomas diferentes en las propiedades reológicas de dispersiones de alimentos, tales como ketchup (Sahin y Ozdemir, 2004), salsas (Mandala y col., 2004), rellenos de frutas (Wei y col., 2001) y pastas (Choi y Yoo, 2006). Estos estudios reológicos sobre mezclas de alimentos dispersos-gomas se han llevado a cabo en estado estacionario, excepto en el estudio de Mandala y col. (2004), donde se examinó el efecto de la XG y la goma de algarrobo en las propiedades reológicas dinámicas de una bechamel modelo y en su estabilidad durante la conservación.

Igualmente, la adición de XG a sistemas alimenticios con almidón, mejora sus características de textura, y modifica y controla las propiedades reológicas de este último polisacárido. Shi y BeMiller (2002), indican que el conocimiento de las interacciones moleculares entre los almidones y las gomas es fundamental, dado que son críticas para las funcionalidades que confieren a los productos alimenticios. Varios investigadores han estudiado el efecto de la XG en las propiedades reológicas de diversos almidones, tales como almidón de maíz (Eidam y col., 1995; Sudhakar y col., 1996; Biliaderis y col., 1997), almidón de trigo (Christianson y col., 1981; Sajjan y Rao, 1987) y almidón de arroz (Kim y Yoo, 2006). En general, es bien conocido que la adición de gomas influye en la gelatinización y retrogradación del almidón (Christianson y col., 1981; Alloncle y col., 1989; Ferrero y col., 1994; Abdulmola y col., 1996; Yoshimura y col., 1996, 1998). Los cambios en los módulos dinámicos durante el envejecimiento pueden proporcionar valiosa información sobre el papel que la XG ejerce sobre el almidón, ya que la gelificación es un proceso dinámico (Grosso y

Rao, 1998). Mandala y col. (2002) estudiaron las propiedades texturales de geles de almidón de patata-XG, investigando a su vez aspectos críticos, tales como el papel de la XG en el sistema compuesto y sus interacciones con el almidón, su función en las interacciones con otras macromoléculas en la fase continua, y su contribución al aumento de la rigidez durante la conservación. Durante la conservación, el almidón retrograda y al añadir XG, las propiedades de la mezcla pueden cambiar significativamente (Christianson y col., 1981; Mandala y col., 2002). En sistemas XG-almidón, la goma aumenta la viscosidad haciendo que las fuerzas de cizalla ejercidas sobre los gránulos sean mucho mayores que las encontradas en suspensiones almidón-agua. Durante el calentamiento de estas mezclas, la estructura de la XG sufre una transición conformacional, y su estructura ordenada rígida se convierte en un ovillo desordenado (Paoletti y col, 1983; Paradossi y Brant, 1982), formándose agregados tras el enfriamiento. Si la temperatura a la que se produce el calentamiento está por encima de la temperatura de transición conformacional de la XG, ello facilita la interacción de las cadenas desordenadas de XG con otros polímeros presentes en el sistema.

1.6.4. Proteínas lácteas

Las proteínas lácteas son cada vez más utilizadas en la industria alimentaria, debido a sus propiedades funcionales específicas (Dickinson, 1998), clasificándose en dos grandes fracciones, la caseína y las proteínas del suero. Las interacciones proteína-polisacárido que se producen en la formulación de los alimentos (Norton y Frith, 2001; Tavares y col., 2005), son hoy en día consideradas importantes para fines de diseño de productos con una textura y estructura deseada y una elevada aceptación por parte del consumidor. Pulvirenti y Gormley (1999), evaluaron la aptitud del caseinato sódico (SC) y de un concentrado proteico de suero lácteo (WPC) como potenciadores de la calidad y como crioprotectores de puré de patata elaborado a partir de dos variedades (*cv. Cara* y *cv. Rooster*), y congelado por convección forzada de aire y en arcón de congelación, estudiando su efecto en determinadas propiedades fisicoquímicas y sensoriales. Tanto el SC como el WPC mostraron un pequeño efecto crioprotector, ya que se observó un aumento de la cantidad de agua no congelada en las muestras congeladas en comparación con el control sin aditivos.

Los geles multicomponentes proporcionan un buen modelo para productos alimenticios naturales y fabricados, los cuales suelen contener grandes cantidades de agua (50-90%). Su consistencia semisólida puede atribuirse a la presencia de estructuras

reticulares de biopolímeros que contienen grandes cantidades de agua (Morris, 1985). La combinación de proteínas nativas o desnaturalizadas con polisacáridos neutros o aniónicos utilizados en los alimentos puede dar lugar a un gran número de diferentes estructuras que pueden considerarse como modelos sumamente relevantes de las estructuras de los alimentos (Brownsey y Morris, 1988; Tolstoguzov, 2000; de Jong y Van de Velde, 2007).

1.6.4.1. Proteínas del lactosuero

Las proteínas del suero lácteo (WP) son ampliamente utilizadas en la industria alimentaria, proporcionando la estructura y textura deseada a los alimentos a través de sus conocidas propiedades funcionales, como son su alta solubilidad, alta viscosidad en solución acuosa, y su capacidad de producción de geles, incrementando la elasticidad de las masas donde se incorporan. Estas propiedades ofrecen numerosas posibilidades para su uso en productos y postres lácteos, bebidas, golosinas y pasteles, platos preparados y productos cárnicos (de Wit, 1998).

La gelificación de WP, citada como una de sus propiedades funcionales más importantes, se ha estudiado extensamente (Stading y Hermansson, 1990; Hines y Foegeding, 1993; Holt, 2000), y se logra principalmente por calentamiento (Mulvihill y Kinsella, 1987; Aguilera, 1995), tratamiento por alta presión (Ipsen y col., 2000), o por un proceso de gelificación en frío (Alting y col., 2003). Existen tres grandes grupos de factores que determinan la naturaleza del gel de proteína formado: Condiciones ambientales, tales como pH, fuerza iónica, y contenido de minerales; composición de proteínas, grado de desnaturalización y concentración, y condiciones de procesado, tales como las velocidades de calentamiento y enfriamiento (Hines y Foegeding, 1993; Aguilera, 1995). Por lo tanto, estos mismos factores ejercen también efectos importantes en las propiedades reológicas del producto final. Dependiendo del pH y los niveles de cationes, la conformación de los geles WP puede variar (Stading y Hermansson, 1990). En condiciones donde las repulsiones electrostáticas son importantes ($\text{pH} < \text{o} > \text{punto isoelectrico}$), se obtienen geles translúcidos con una microestructura formada por hebras delgadas. La adición de cationes, o a valores de pH cercanos al punto isoelectrico, da lugar a menores repulsiones electrostáticas permitiendo la agregación de la proteína previamente a la formación del gel y consecuentemente se obtienen geles opacos, definidos como geles agregados o particulados (Turgeon y Beaulieu, 2001).

En muchos sistemas de alimentos, como es el caso del puré de patata en estudio, la presencia de otros polisacáridos, tales como el almidón, juega un papel significativo en la estructura y estabilización de las proteínas lácteas. Los efectos de los polisacáridos en la agregación y formación del gel de una solución de WP son diferentes dependiendo de la naturaleza del polisacárido y la concentración utilizada (van den Berg y col., 2007). La gelificación de disoluciones mixtas de biopolímeros puede resultar en tres tipos de estructuras: interpenetradas, acopladas, y de fase separadas (Morris, 1986), siendo las estructuras de fase separadas el resultado más probable de la gelificación. Las interacciones entre proteínas y polisacáridos son atractivas o repulsivas, en función de la naturaleza de los biopolímeros y las condiciones del medio, y estas interacciones a menudo conducen a la formación de un complejo proteína-polisacárido o a una incompatibilidad termodinámica, respectivamente (Tolstoguzov, 1997). La incompatibilidad termodinámica generalmente conduce a la separación de fases, cuando la concentración del polímero excede una determinada concentración denominada umbral de separación de fase. La incompatibilidad termodinámica, la cual surge de la baja entropía del mezclado tras la combinación de dos polímeros, por lo general se produce bajo condiciones que promueven la libre asociación de proteínas (es decir, alrededor del punto isoelectrico de la proteína), y/o cuando los dos tipos de polímeros muestran diferente afinidad hacia el disolvente (Picullell y Lindmann, 1992; Grinberg y Tolstoguzov, 1997; Tolstoguzov, 1997).

El mecanismo de gelificación de WP es similar al de otras proteínas globulares, con un paso inicial de desnaturalización y agregación de la proteína, cuando se calienta la disolución de proteína por encima de 60 °C, seguido por la interacción para formar la matriz del gel cuando la concentración de proteína supera la concentración crítica de gel (Mulvihill y Kinsella, 1987; Aguilera, 1995). Cuando se calientan disoluciones mixtas de proteínas y polisacáridos, se produce una competencia entre los procesos de gelificación y de separación de fases, pero una vez que la gelificación tiene lugar y se establece la estructura básica del gel, la separación de fases se retarda (Clark, 1995; Owens y Jones, 1998; Ould Eleya y Turgeon, 2000). Por lo tanto, el control de la competencia entre la separación de fases y el proceso de gelificación dará lugar a la formación de un número infinito de distribuciones de fase estables. Una manera de controlar estos dos procesos rivales es retardar o acelerar la cinética de la gelificación a través de la modificación de variables que tienen un efecto sobre la misma, como es el

caso de la velocidad de calentamiento, lo cual conduciría a la creación de diversas estructuras de gel con diferentes propiedades reológicas y estructurales.

La variabilidad de las estructuras resultantes de la gelificación de sistemas mixtos de biopolímeros, permite estudiar el efecto de dichas estructuras en las propiedades físicas y en la textura de los alimentos. En este sentido, se han realizado estudios de las propiedades microestructurales y reológicas de geles mixtos de WP/polisacáridos. Tavares y Lopes da Silva (2003) mostraron que la WP forma un gel de fases separadas en presencia de galactomanano durante el calentamiento a pH 7. A su vez, la presencia de galactomanano aumentó el módulo elástico del gel mixto, sugiriendo que la estructura reticular de la proteína formó una fase continua que alojó las cadenas del polisacárido, actuando como relleno.

1.6.4.2. Caseinato sódico

La forma soluble de la caseína comercialmente útil, el caseinato sódico (SC), es análogamente utilizado como ingrediente funcional en la elaboración de alimentos debido a sus propiedades funcionales (Carr y col., 2003). Entre estas últimas destacan sus propiedades superficiales: buena solubilidad, flexibilidad, propiedades espesantes y emulsionantes, estabilidad durante el calentamiento (superior a la de la mayoría de las proteínas) (Dickinson, 1999), y sus propiedades de retención de agua (Mulvihill, 1992).

Los caseinatos son actualmente utilizados en una variedad de productos, tanto lácteos, donde se incluyen aquellos de bajo pH como imitaciones de queso o yogurt, como en otro tipo de productos alimenticios. Los caseinatos forman fácilmente películas en disoluciones acuosas debido a su estructura desordenada y a la capacidad para formar gran número de puentes de hidrógeno e interacciones y puentes hidrofóbicos. La manufactura y utilización de caseínas y caseinatos ha sido revisada por Mulvihill (1989) y Southward (1989). Estos autores señalan que en la mayoría de sus aplicaciones, entre las proteínas lácteas, es el caseinato el ingrediente más utilizado ya que la proteína es habitualmente requerida en una forma soluble en agua. Se ha mostrado que el caseinato sódico es extraordinariamente estable al calor a pH =6,5 (Guo y col., 1988) y se disuelve fácilmente en agua para dar una solución translúcida, cuando el pH del medio es ligeramente diferente del punto isoeléctrico de la proteína ($pI \approx 4,6$) (Lieske y Konrad, 1994).

Varios investigadores han examinado las propiedades reológicas de disoluciones de SC (Konstance y Strange, 1991; Dickinson y col., 1998; Farrer y Lips, 1999;

Jahaniaval, y col., 2000; Carr y col., 2002; Singh y col., 2003), coincidiendo todos ellos en las características generales que presentan las disoluciones de caseinato: un carácter newtoniano a bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones se comportan como fluidos pseudoplásticos, su viscosidad aparente aumenta muy rápidamente (por lo general de forma exponencial) con la concentración de sólidos y disminuye con la temperatura, no presentan umbral de fluencia, la viscosidad aparente aumenta a $\text{pH} > 6$, por un lado, y con la concentración de sal por otro. Sin embargo, estos investigadores no se ponen de acuerdo sobre las magnitudes de la concentración de sólidos donde las transiciones entre los distintos comportamientos se producen, probablemente indicando diferencias en la metodología y también en las materias primas utilizadas. Por ejemplo, las concentraciones de sólidos necesarias para el comienzo de un comportamiento pseudoplástico varió desde un 8% w/w (Konstance y Strange, 1991), hasta un 22% w/w conforme a Roeper y Winter (1982).

En muchos alimentos y en las aplicaciones técnicas de los caseinatos, están presentes cantidades importantes de sales, por ejemplo, en cremas batidas, sucedáneos de queso y carne. Existe un conocimiento escaso sobre los efectos de las sales en las propiedades reológicas de disoluciones de caseinato. Hermansson (1975) observó que en disoluciones de caseinato sódico con $> 10\%$ w/w, la adición de sal (0,2, 0,5 y 1,0 M de NaCl) causa un aumento significativo de la viscosidad, pero no se produce cambio alguno en la naturaleza del flujo. Konstance y Strange (1991) estudiaron la relación entre la concentración de caseinato y la viscosidad en presencia de 0,15-0,45 M de cloruro sódico. Carr y col. (2002) interpretaron el efecto de sales monovalentes (KCl, NaCl y NH_4Cl) y divalentes (CaCl_2 , MgCl_2 y ZnCl_2) en la reología de disoluciones de caseinato sódico. Observaron que al añadir sales monovalentes, la viscosidad aparente aumenta de manera exponencial con la fuerza iónica añadida, sugiriendo que este efecto es causado por la sal, la cual compite satisfactoriamente con el caseinato por el agua, y como consecuencia aumenta de manera eficaz la concentración de proteínas.

1.7. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL PURÉ DE PATATA

En el caso de los productos procesados, tal como el puré de patata natural congelado, y como se hace patente con todo lo anteriormente expuesto, el estudio del efecto de cada operación fundamental del proceso en la estructura y comportamiento

reológico de la misma, el análisis del efecto del proceso completo y el establecimiento de las especificaciones que optimizan la textura final de los productos, sólo será posible mediante la intersección de las disciplinas científicas *ingeniería de procesos - microscopía - reología* y *textura - evaluación sensorial*, fundamentándose las directrices del presente trabajo en los encuentros aportados por cada una de estas disciplinas.

El puré de patata se consume con consistencia blanda y delicada, con humedad claramente perceptible o con una consistencia más dura y seca (Peksa y col., 2002). Kramer (1973) sugiere para flujos con fuerzas inferiores a la de la gravedad utilizar el término *consistencia* en el caso de fluidos no newtonianos y algunos semisólidos como purés, salsas, mermeladas, y utilizar el término *viscosidad* para aquellos líquidos que exhiben un comportamiento newtoniano (aceites, jarabes, etc.). Convertir la sensación de textura de los alimentos en propiedades estructurales y reológicas que puedan medirse instrumentalmente, puede proporcionar información trascendental sobre la percepción de la textura, y es esencial para llevar a cabo una eficiente ingeniería de las texturas deseadas de los productos alimenticios (Aguilera, 2005).

Szczesniak (1963a) y Bourne (1975), clasifican los métodos instrumentales de medida de la textura en tres grupos: *fundamentales*, *empíricos* e *imitativos*. Comparativamente a los dos últimos, los métodos fundamentales cuantifican propiedades mecánicas (viscosidad, elasticidad, etc), explicando mediante su estudio el comportamiento del alimento, con la ventaja de que las propiedades mecánicas obtenidas están definidas en unidades físicas perfectamente conocidas. La elección de uno u otro método de medida, será función del producto a estudiar y de las características de textura y estructura que se pretenda manifestar. Por lo tanto, se aplican diferentes tipos de ensayos a los tejidos y los resultados son comparados con los resultados organolépticos, puesto que el objetivo final es entender las conexiones entre la apreciación humana y la caracterización mecánica de la textura de los alimentos (Szczeniak, 2002).

Las técnicas aplicadas en este estudio para la evaluación de la textura del puré de patata comprenden además de su evaluación sensorial, métodos directos *fundamentales* (ensayos de cizalla dinámica y estacionaria), *empíricos* (de penetración cónica) e *imitativo* de la masticación (perfil de textura instrumental), unidos a métodos indirectos como son los estudios estructurales y físico-químicos relacionados.

1.7.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.

1.7.1.1. Definición

La reología fue originalmente definida por Bingham (1930), como el estudio de la deformación y flujo de la materia. Más recientemente, la reología se ha definido como el estudio de aquellas propiedades de los materiales que rigen la relación tensión-deformación (Dealy, 1982). Tensión se define como la intensidad de la fuerza aplicada sobre un cuerpo, expresada en unidades de fuerza por unidad de superficie; deformación es el cambio en tamaño o forma de un cuerpo en respuesta a la fuerza aplicada, expresada en gradiente de deformación.

La reología se ocupa preferentemente de la deformación de los cuerpos, pero con frecuencia trata también de la fricción entre sólidos, del flujo de líquidos e incluso de la reducción a partículas, o molturación. La reología alimentaria es la extensión de esta disciplina a los productos alimentarios. De esta manera, White (1970) aportó una definición de la reología restringida a los alimentos: la reología de los alimentos es el estudio de la deformación y flujo de los materiales frescos, productos intermedios y productos finales de la industria alimentaria. El proceso de masticación e ingestión de alimentos implica someter al alimento a una serie de deformaciones y flujos con el fin de descomponer su estructura en una forma más adecuada para su ingestión y posterior digestión. Es por esta razón por la que el estudio de la reología de alimentos ha sido históricamente importante (Sherman 1970; Müller, 1973; Rha 1975). La tecnología y el procesado de alimentos también han contribuido a la base del conocimiento y, a menudo ha dado lugar al desarrollo de nuevos productos para el consumidor. Al mismo tiempo, el estudio físico de los productos alimenticios ha continuado su desarrollo gracias al mejor entendimiento de las técnicas reológicas.

1.7.1.2. Importancia de la reología de alimentos

El desarrollo de esta ciencia ha permitido que sea posible determinar mediante métodos instrumentales, una serie de parámetros objetivos directamente relacionados con las características sensoriales y subjetivas que definen la textura de un alimento.

No obstante, la evaluación sensorial de los alimentos es una función primaria del hombre (Costell y Durán, 1981), de ahí que se haya establecido que sólo el ser humano es

capaz de percibir, describir, cuantificar e integrar la totalidad de la textura, abarcando en su apreciación parámetros mecánicos, geométricos y de superficie, por lo que sería lógico pensar que el método más adecuado para su medida sea el análisis sensorial. Sin embargo, las técnicas sensoriales presentan problemas que dificultan su perfecta aplicación: formación, adiestramiento y mantenimiento del panel de catadores, lentitud de los análisis y obtención de medidas relativas carentes de unidades físicas. Puesto que la textura engloba todas las propiedades mecánicas o parámetros reológicos perceptibles por los sentidos, que están relacionadas con la aplicación de una deformación, y que pueden ser medidas en términos de tensión, deformación y tiempo mediante métodos objetivos instrumentales, es razonable que se apliquen dichos métodos que permiten obtener rápidamente resultados precisos y reproducibles. Cada alimento, como sistema mecánico de complejidad elevada, ofrece un comportamiento reológico distinto al ser sometido a una fuerza o sistema de fuerzas, y por lo tanto puede caracterizarse mediante dichos parámetros reológicos. Ahora bien, las propiedades mecánicas fundamentales y las propiedades texturales derivadas de los ensayos mecánicos deben ser capaces de predecir la aceptación del alimento por el consumidor para que puedan apropiadamente sustituir a los análisis sensoriales (Szczesniak, 1987).

Las propiedades físicas de las materias primas y los sustratos transformados tienen una gran importancia, tanto por factores intrínsecos de calidad así como por la forma en que tales propiedades condicionan las manipulaciones y manufacturación o transformaciones domésticas que las materias primas experimentan hasta que llegan a ser productos listos para su consumo, sin olvidar la moda, cultura y sus características organolépticas (Bueno de las Heras, 2002). Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades reológicas y el entendimiento del comportamiento reológico de los alimentos son esenciales para el desarrollo de nuevos productos, para el control y optimización de las variables del proceso, así como su mejora (Brennan y col., 1980; Dail y Steffe, 1990 a,b), para el diseño y evaluación de equipos tales como bombas, tuberías, intercambiadores de calor, evaporadores, esterilizadores, y mezcladores (Amed y Ramaswamy, 2004), para el control de calidad de alimentos (Kramer y Twigg, 1970), su evaluación sensorial y la aceptabilidad de un producto por parte del consumidor (Harrison y Cunningham, 1985).

El análisis y la cuantificación del comportamiento reológico de los alimentos y la investigación de las causas químicas y estructurales que lo determinan, tiene un gran interés en la ciencia de los alimentos y es importante establecer relaciones entre la

estructura y flujo, así como correlacionar los parámetros físicos (Resch, 2002; Abu-Jdayil, 2003). Además, la importancia del conocimiento reológico es también económica y comercial. Los efectos del transporte y manipulación contra la integridad física de alimentos frescos o cocinados, su comportamiento durante los procesos de elaboración y la calidad textural del producto dependerán de su respuesta cuando se apliquen fuerzas externas (Aguilera, 1997), así como de la velocidad de deformación o del esfuerzo de cizalla aplicado, de la duración del cizallamiento y de la historia previa de cizalla (Tiu y Boger, 1974).

Las medidas reológicas también se han considerado herramientas analíticas que proporcionan información fundamental sobre la organización estructural de los alimentos, por lo que la respuesta reológica de un material depende de sus interacciones moleculares. Así pues, los parámetros reológicos medidos en el alimento proporcionan información relativa al comportamiento mecánico de la estructura. Raeuber y Nikolaus (1980) señalaron que la microscopía describe la estructura visible, pero la unión mecánica sólo puede ser conocida intrínsecamente mediante parámetros reológicos que se ponen de manifiesto bajo la aplicación de tensiones - deformaciones. Las propiedades reológicas son sensibles a variaciones de la estructura molecular y son útiles en el desarrollo de relaciones estructura-función para sistemas de polisacáridos en solución. En los productos alimenticios, la reología proporciona directrices para la definición de un conjunto de parámetros, que puedan ser correlacionados con otros atributos de calidad (Toledo, 1997).

1.7.1.2. Importancia de la reología de los purés vegetales

La medida de las propiedades reológicas llega a ser particularmente tediosa en el caso de alimentos semisólidos, como consecuencia de las limitaciones que surgen debido a su dependencia del tiempo (Figoni y Shoemaker, 1981; Kokini y Dickie, 1981; Kraynik y Showalter, 1981; Dzuy y Boger, 1983; Prentice y Huber, 1983). Se complican aún más por efectos de pared, tales como el deslizamiento (Goto y Kuno, 1982), y flujos secundarios que surgen a velocidades de deformación relativamente pequeñas en geometrías con un espesor reducido de muestra.

La viscosidad juega un papel trascendente en el diseño de equipos y procesos para la elaboración de purés vegetales, así como en los procesos de incorporación del puré a la fabricación de otros productos alimenticios. A su vez, el conocimiento de **la**

influencia de la temperatura sobre la viscosidad es esencial para proporcionar un mejor conocimiento del comportamiento reológico de los purés de frutas y vegetales durante el procesado a temperaturas elevadas (Rao y col., 1975; Ibarz y col., 1996). Por ejemplo, en el procesado de puré de batata se generan variaciones substanciales de la temperatura que provocan un efecto muy significativo, tanto en el comportamiento de flujo como en las propiedades sensoriales del producto (Troung y Walter 1994; Rao y col., 1975). Por consiguiente, ya que durante el procesado térmico tienen lugar una gran cantidad de diferentes cambios físicos, químicos, y estructurales (Thorvaldson, 1999), como difusión de calor y agua, gelatinización del almidón, desnaturalización de proteínas, etc., se requiere información precisa sobre su comportamiento de flujo para alcanzar las condiciones de procesado que garanticen la seguridad y la mejora de la calidad. En estos procesos continuos, las propiedades reológicas desempeñan un papel importante en la descripción de la transferencia de calor o en el diseño, evaluación y/o modelado de los tratamientos continuos, ya que las características de flujo de alimentos líquidos, viscosos y semilíquidos bombeables dependen de la viscosidad y densidad del fluido.

La influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente a una determinada velocidad de cizalla, o sobre el índice de consistencia del modelo de la ley de la potencia, es comúnmente descrita mediante la ley de Arrhenius (Rao, 1999a). Asimismo, el efecto de la temperatura en la viscosidad newtoniana puede expresarse con una relación de tipo Arrhenius (Charm, 1960; Holdsworth, 1993; Steffe, 1996). Sin embargo, la dependencia de la temperatura de un fluido no newtoniano es más compleja (Holdsworth 1969, 1971; Saravacos 1970), y no puede ser habitualmente representada con una expresión matemática simple.

La temperatura puede afectar significativamente uno o más de los parámetros característicos de los modelos empíricos de uso más generalizado para expresar la relación existente entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. Generalmente, para el modelo más simple de la ley de la potencia, el índice de la potencia (n) varía sólo ligeramente con el aumento de la temperatura, mientras que la consistencia (K) se ve afectada muy significativamente por los cambios en la temperatura (Harper y El Sahrigi, 1965; Holdsworth, 1993). La temperatura ejerce un efecto muy significativo sobre la viscosidad de un producto, por lo que es necesaria su determinación en un intervalo amplio de temperaturas, englobando las que se aplican en el proceso de elaboración y durante la manipulación del producto (Hernández y col., 1995).

Existen numerosas publicaciones sobre las propiedades de flujo de concentrados de zumo, y de los efectos de la temperatura y la concentración en las mismas (Rao, 1977a). La mayoría de los trabajos presentados estaban basados en datos de viscosimetría. Los modelos reológicos obtenidos mediante estos datos, pueden ser útiles en el diseño de los procesos de ingeniería si se aplican juntamente con balances de masa y energía para una operación de proceso particular y son capaces de predecir los parámetros reales de proceso tales como factores de fricción, caídas de presión y distribuciones de velocidad que tienen lugar en tuberías y otros sistemas de flujo (Dervisoglu y Kokini, 1986). Las caídas de presión son sucesivamente utilizadas para el calibrado de bombas y otra maquinaria impulsora de fluidos; los caudales y perfiles de velocidad son requisito previo para estimar velocidades de calentamiento durante el procesamiento de alimentos (Holdsworth, 1971; Rao, 1977a, b).

Por otro lado, las propiedades de flujo son importantes factores determinantes en la evaluación sensorial de alimentos fluidos y semisólidos (Stanley y Taylor, 1993). Esto es debido a que las propiedades de dichos alimentos relacionadas con la viscosidad se valoran por vía oral a través de la medida de su resistencia al flujo, de la velocidad de flujo a lo largo de la superficie de los mecano receptores, además de por la fuerza requerida para manipular el fluido en la boca (Christensen y Casper, 1987).

Por todo ello, son necesarios *datos reológicos en estado estacionario* fiables y precisos para el diseño de procesos de flujo continuo. Sin embargo, para caracterizar reologicamente un fluido viscoelástico se deben determinar, a partir de cizallas oscilatorias, otra serie de funciones materiales como el módulo elástico, módulo viscoso, etc. (Dolz y Durán, 1997).

1.7.1.4. Caracterización del flujo. Ensayos reológicos en estado estacionario.

La caracterización del flujo de un alimento depende del tipo específico de fluido del que se trate. El comportamiento de flujo de un fluido puede ir desde newtoniano hasta no newtoniano, dependiendo de su origen, comportamiento estructural e historia. Así, para un fluido newtoniano, a una presión y temperatura dadas, únicamente es necesario conocer un parámetro, la viscosidad, y por tanto una sola medida es suficiente. Sin embargo, en el caso de un *fluido no newtoniano* se debe obtener una curva de flujo, es decir, la dependencia funcional entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla (Dolz y Durán, 1997).

Se han presentado estudios exhaustivos sobre las propiedades reológicas de las suspensiones de alimentos, tales como pastas y purés de frutas (Holdsworth 1971; Rao 1977a, b, 1999b; Guerrero y Alzamora, 1998; Maceiras y col., 2007; Álvarez y col., 2008), los cuales se considera que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano (Griffith y Rao, 1978). Farahnaky y col. (2008) compararon el comportamiento reológico de diferentes muestras de ketchup adicionadas con pulpa de tomate, mostrando que todas ellas se comportaban como fluidos no newtonianos. Vitali y Rao (1982) investigaron el efecto de la temperatura y concentración en el comportamiento de flujo de puré de guayaba. Este comportamiento no newtoniano se ha adscrito a la presencia de sustancias de alto peso molecular en solución (polisacáridos) y de sólidos dispersos (agregados celulares) en una fase líquida (Rao, 1977b; Sims y col., 1998; Gómez-Díaz y Navaza, 2004; Ding y col., 2005; Chojnicka y col., 2008).

La mayoría de los fluidos no newtonianos presentan un **comportamiento pseudoplástico** (Rao, 1977a; Barnes y col., 1989). Los fluidos pseudoplásticos son aquellos para los cuales, sin que exista una proporcionalidad constante, al aumentar la fuerza, la velocidad de cizalla también aumenta, pero más rápidamente. Alimentos tales como, concentrados de zumo de naranja (Vitali y Rao, 1984), purés de frutas (Guerrero y Alzamora, 1998; Álvarez y col., 2008), ketchup (Rao, 1999a), puré de batata (Kyereme y col., 1999), pastas de harina de arroz (Wang y Sun, 1999), pasta de jengibre (Ahmed, 2004a,b), mieles de Galicia (Gómez-Díaz y col., 2006), sirope de cacao (Sikora y col., 2007) y otros más, muestran un comportamiento pseudoplástico. La pseudoplasticidad representa una ruptura estructural irreversible y puede explicarse considerando las interacciones moleculares. En reposo, las moléculas poliméricas dispersadas se hallan entrelazadas unas con otras y las partículas en suspensión ocupan posiciones distribuidas al azar a causa del movimiento de agitación térmica de las mismas. Cuando tiene lugar una agitación progresiva en el seno del sistema, las cadenas poliméricas se desenredan y las partículas se alinean a lo largo de líneas de corriente. Todo ello da lugar, en definitiva, a una disminución de la fricción interna y, por tanto, de la viscosidad aparente del sistema (Glicksman, 1969; Ferguson y Kemblowski, 1991). La naturaleza altamente pseudoplástica de la pulpa de guayaba es indicativa de su estabilidad inherente para ser utilizada en productos con valor añadido, dado que los valores del índice de comportamiento de flujo de la pulpa apenas muestran cambios significativos, a pesar de que se modifiquen las condiciones de procesado y conservación (Harnanan y col., 2001).

Los alimentos semisólidos presentan a menudo una propiedad que indica una transición entre un comportamiento sólido y líquido: el **umbral de fluencia**. Este tipo de fluidos se caracterizan por necesitar alcanzar un valor determinado del esfuerzo de cizalla, σ_0 , para empezar a fluir. Los sistemas que presentan umbral de fluencia están constituidos por dos o más fases, una o más de las cuales se hallan dispersas en forma de partículas en la fase líquida. A altas concentraciones de la dispersión, la interacción entre las partículas dispersas puede conducir a la formación de una estructura tridimensional de rigidez suficiente para soportar cualquier esfuerzo de cizalla inferior a σ_0 sin deformarse: en estas condiciones el sistema se comporta como un sólido elástico. Una vez sobrepasado el valor límite tiene lugar la destrucción de la estructura mencionada y la sustancia comienza a fluir.

Conocer un valor real del umbral de fluencia es beneficioso para el diseño óptimo de sistemas de procesamiento de alimentos como son los requeridos durante el tratamiento térmico (Steffe, 1992). Asimismo, el umbral de fluencia es un parámetro importante en el control de calidad de las industrias de procesamiento, en particular para la comparación de las características globales de los productos elaborados en diferentes líneas de producción (Ahmed, 2004b). Nguyen y Boger (1983) indicaron que el umbral de fluencia es una propiedad reológica que tienen en común las suspensiones altamente concentradas. Las suspensiones floculadas por lo general muestran umbral de fluencia bajo condiciones donde las interacciones entre partículas resultan en una mutua atracción entre partículas individuales. Las partículas se agregarían para formar flóculos que interaccionarían sucesivamente con otros para crear una estructura reticular tridimensional continua extendiéndose completamente por todo el volumen. En base a esto, el umbral de fluencia, se ha relacionado con la resistencia de la estructura reticular coherente como la fuerza por unidad de área requerida para romper la estructura, seguida de la división de las cadenas o de las uniones o enlaces reticulares que conectan las unidades de flujo (Durán y Costell, 1982; Qiu y Rao, 1988). Consecuentemente, el umbral de fluencia se ve afectado en gran medida por los contactos entre partículas, y muestran una dependencia lineal del tamaño medio de las partículas o, más exactamente, del área de superficie específica (Prasad y col., 2003).

De este modo, el umbral de fluencia es una propiedad muy importante en suspensiones de alimentos, tales como el chocolate (Afoakwa y col., 2007), la compota de manzana y la pasta de tomate, desempeñando un papel trascendental en el mantenimiento de pequeñas partículas sólidas en suspensión y en el revestimiento de

superficies sólidas (Rao y Qiu, 1989; Yoo y col., 1995). Servais y col. (2002) sugirieron que el umbral de fluencia depende de la proporción de pequeñas partículas (superficie específica) y de sus interacciones, que tienen su origen en efectos químicos y mecánicos (fricción).

Sin embargo, la determinación experimental precisa del umbral de fluencia puede resultar dificultosa con muchos viscosímetros comerciales. Se han empleado varios métodos para la determinación y comparación del umbral de fluencia de suspensiones de alimentos, pero la mayoría de las magnitudes se determinan por extrapolación de los datos de velocidad de cizalla/esfuerzo de cizalla de acuerdo a varios modelos de flujo como son el de Casson, Herschel–Bulkley y Mizrahi-Berk (Missaire y col., 1990; Qiu y Rao, 1988; Rao y Cooley, 1983). Los modelos que consideran el umbral de fluencia son conocidos como modelos viscoplásticos (Bird y col., 1982). Durán y Costell (1982) compararon las magnitudes de umbral de fluencia de cuatro muestras de puré de albaricoque e interpretaron dichas magnitudes por el método de Bingham para indicar el alcance hasta el que se produce el flujo pseudoplástico. Yoshimura y col. (1987) emplearon tres técnicas para medir el umbral de fluencia: cilindros concéntricos, platos paralelos y el método “vane” en emulsiones modelo. No obtuvieron magnitudes comparables sistemáticamente con ninguna técnica, concluyendo que las emulsiones modelo de agua en aceite eran probablemente emulsiones no estructuradas.

Debido al considerable esfuerzo empleado en texturizar los alimentos mediante diversos métodos, como la aplicación de calor (por ejemplo, cocción de frutas y hortalizas para la obtención de purés), el umbral de fluencia determinado por diferentes métodos puede ser utilizado para estudiar el papel de la estructura, entendida ésta como la organización de una serie de elementos similares o disímiles, la interrelación entre dichos elementos individuales y su agrupación (Raeuber y Nikolaus, 1980).

Para representar el comportamiento de flujo de purés alimenticios, se han utilizado diferentes *modelos reológicos*. El modelo de la ley de la potencia de Ostwald-de Waele es uno de los más frecuentemente utilizados para describir el flujo de productos alimenticios sin umbral de fluencia, mientras que los modelos de Casson y Herschel-Bulkley se han empleado para alimentos con esfuerzo umbral.

El *modelo de la ley de la potencia* es quizá el modelo más ampliamente empleado para líquidos no newtonianos y para describir las propiedades de flujo de líquidos en aplicaciones teóricas así como en aplicaciones prácticas de ingeniería

(Barnes y col., 1989). Muchos zumos de frutas presentan un comportamiento newtoniano ($n=1$), y frecuentemente se representan por el modelo de la ley de la potencia (Ahmed y Ramaswamy, 2004b). Este modelo se ha empleado para describir el comportamiento de flujo de muchos alimentos viscosos a lo largo de un amplio intervalo de velocidades de deformación (Vitali y Rao, 1984). No obstante, para fluidos pseudoplásticos, la ley de la potencia no es válida para describir el comportamiento de la viscosidad para valores muy bajos o muy elevados de la velocidad de cizalla. Sin embargo, en el caso de fluidos no-newtonianos con umbral de fluencia, especialmente en purés y pastas, uno de los modelos empíricos más comúnmente utilizado para describir las propiedades de flujo es el Herschel-Bulkley (Rao y Anantheswaran, 1982; Dervisoglu y Kokini, 1986).

El *modelo de Herschel-Bulkley* (Herschel y Bulkley, 1926) también ha sido utilizado para describir los datos de flujo de dispersiones de proteínas (Hermansson, 1975) y soluciones de gomas (Balmaceda y col., 1973). Preliminarmente, las curvas de flujo de purés de fruta se ajustaron a este modelo, con coeficientes de correlación en todos los casos mayores que 0,995, siendo entonces adecuado para describir el comportamiento de flujo de purés frescos de melocotón, papaya y mango. Este modelo también se ha aplicado satisfactoriamente a puré de banana, obteniendo similares tendencias de los parámetros de flujo (Guerrero y col., 1996; Guerrero y Alzamora, 1997). También las mermeladas y confituras, además de otros purés y concentrados de zumos de frutas con alto contenido en sólidos solubles totales han sido adecuadamente descritos por el modelo de Herschel-Bulkley (Durán y Costell, 1982; Ramaswamy y col., 1994; Ibarz y col., 1995; Costell, 1997; Bhattacharya y Rastogi, 1998).

A su vez, *el modelo de Casson* es un modelo estructural que a menudo se ha aplicado a suspensiones de alimentos (Rao, 1999b), además de ser utilizado para describir las propiedades del chocolate fundido, siendo adoptado como el método oficial para la determinación de umbral de fluencia por el Instituto Internacional del Chocolate (Rao y Cooley, 1983). Modelos de Casson, Herschel-Bulkley y ley de la potencia describieron adecuadamente las propiedades de flujo de concentrados de tomate (Rao y col., 1981). Sin embargo, los coeficientes de correlación más elevados se obtuvieron con el modelo de la ley de la potencia. El umbral de fluencia determinado a partir del modelo de Casson aumentó con la concentración de tomate en los concentrados.

Algunos alimentos, especialmente almidones y proteínas se someten a cambios o modificaciones durante el procesado, resultando en una dispersión viscosa, una

disolución o un gel, en función de la temperatura y la concentración. Generalmente, los fluidos con partículas en suspensión tienen una cierta estructura sensible al cizallamiento, por lo que la viscosimetría en estado estacionario no es siempre perfectamente apropiada por sí sola, para investigar las características de una dispersión inalterable (Ahmed y Ramaswamy, 2006a). En definitiva, los ensayos de caracterización de flujo informan de cómo es probable que un material fluya bajo una velocidad de deformación constante o un esfuerzo de cizalla impuesto, es decir sólo proporcionan información de las propiedades viscosas de un material o lo que es lo mismo, de su resistencia al flujo. Por otro lado, las propiedades de flujo en estado estacionario por sí solas, tampoco son capaces de proporcionar información suficiente respecto a la relación entre el comportamiento reológico y la microestructura de un material, debido a que la medida de flujo en estado estacionario es una técnica de naturaleza destructiva y, en consecuencia, va acompañada de una ruptura estructural del material. Además, puesto que la deformación es demasiado rápida a altas velocidades de cizalla, el material puede no tener tiempo suficiente para responder a la deformación aplicada. Con el fin de medir las propiedades viscoelásticas de un material y obtener una visión de la microestructura de un material complejo a partir de sus propiedades reológicas, se deben llevar a cabo medidas en el marco del estado reológico dinámico, donde el material es sometido a pequeñas deformaciones.

1.7.1.5. Ensayos oscilatorios de baja amplitud (SAOS) o dinámicos

Los ensayos oscilatorios constituyen una de las herramientas fundamentales y de creciente uso para la caracterización de las propiedades viscoelásticas de los alimentos, y son más fiables que las medidas en estado estacionario (Bistani y Kokini, 1983). Esta técnica no destructiva posibilita que las medidas se realicen sin provocar daño estructural a la muestra, lo que permite relacionar los parámetros reológicos dinámicos con la estructura molecular en un estado de equilibrio próximo a una situación de reposo y con sus temperaturas de transición vítrea (Gunasekaran y Ak, 2000). Por lo tanto, un cambio en la estructura se reflejará en los valores de las funciones viscoelásticas dinámicas, e incluso en la dependencia de las mismas respecto a la frecuencia.

Los datos obtenidos de los ensayos oscilatorios pueden ser utilizados en la técnica de superposición tiempo-temperatura para ampliar el intervalo de frecuencias que, de otro modo, sería inaccesible experimentalmente (Bird y col., 1987). Además, es generalmente

más rápido desarrollar ensayos oscilatorios que otros experimentos viscoelásticos lineales, tales como ensayos de fluencia y de relajación de tensión, si bien ello depende del intervalo seleccionado y del número de frecuencias (Nielsen y Landen, 1994). Un cambio repentino de desplazamiento (prueba de relajación de esfuerzo) o carga (prueba de fluencia) no es necesario en los ensayos de cizalla oscilatoria. Dado que se trata de un dominio de frecuencia más que un ensayo de dominio de tiempo, la amplitud de la deformación y la escala de tiempo pueden ser variadas independientemente (Dealy y Wissbrun, 1989).

En los ensayos dinámicos, una vez determinado el *límite de viscoelasticidad lineal*, la caracterización viscoelástica lineal completa del material requiere además la determinación del denominado *espectro mecánico*, es decir, de la influencia de la frecuencia del movimiento oscilatorio en un intervalo de frecuencias lo más amplio posible sobre los valores de al menos dos funciones viscoelásticas que permitan conocer tanto la respuesta elástica como la viscosa de un material. Álvarez y Canet (1999) determinaron los intervalos de viscoelasticidad lineal y espectros mecánicos en puré de patata fresco y congelado reconstituido a partir de copos deshidratados. La congelación tuvo un efecto significativo en el rango de viscoelasticidad lineal, que fue más estrecho en las muestras procesadas con una fragilidad superior, así como en los valores del módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y viscosidad compleja (η^*) que fueron inferiores tras la congelación, dado que las células son menos elásticas, disminuyendo la fricción entre ellas en respuesta al daño mecánico ocasionado. Lopes da Silva y col. (2007) caracterizaron el comportamiento reológico de harinas de trigo mediante barridos de deformación y espectros mecánicos. El espectro mecánico mostró, además del típico perfil de sistemas estructurados en el que predominó la naturaleza sólida, una dependencia relativamente alta de los módulos viscoelásticos con la frecuencia, lo que significa que la movilidad global de la cadena dentro de la estructura reticular es todavía relativamente alta.

Asimismo, la información que proporcionan los *espectros mecánicos* ofrece la posibilidad de que puede utilizarse para caracterizar o clasificar una dispersión desde un punto de vista estructural. Conforme a Ross-Murphy (1984) y Steffe (1996), las *soluciones diluidas* muestran valores de G'' más elevados que G' a lo largo de todo el rango de frecuencias, aunque a altas frecuencias los módulos se van aproximando, y además se caracterizan por ser ambos módulos fuertemente dependientes de la frecuencia. Las *soluciones concentradas* muestran curvas de G'' y G' cruzándose en

aproximadamente el centro del intervalo de frecuencias, indicando una clara tendencia hacia un comportamiento más sólido a frecuencias más altas; en estas soluciones el volumen total hidrodinámico de las cadenas individuales excede el volumen de la solución. La frecuencia a la cual G' se iguala a G'' , se denomina frecuencia de superposición o confluencia (Rao, 1999a).

Los espectros mecánicos de soluciones de pectina de alto y bajo metoxilo (HM y LM, respectivamente) en diferentes concentraciones, manifestaron que pueden clasificarse como soluciones concentradas (Lopes da Silva y col., 1993). Sin embargo, mientras que en las soluciones de pectina LM, la frecuencia de superposición disminuyó con el incremento de la concentración, en las soluciones de pectina HM ocurrió lo contrario. Tung y Dynes (1982) sugirieron que el *punto de gel* podría corresponder al tiempo en el cual G' y G'' se cruzan para una frecuencia establecida, y este criterio se ha aplicado en la gelificación de varios biopolímeros, tales como maltodextrinas (Kasapis y col., 1993) y geles de kappa-carragenato (Stading y Hermansson, 1993). Sin embargo, se observó que el tiempo en el cual G' y G'' se cruzan era dependiente de la frecuencia (Djabourov y col., 1988), y dado que el tiempo de gel es una propiedad intrínseca del material, no puede ser dependiente de la frecuencia del ensayo dinámico.

Lapasin y Priel (1995) definen los geles como sistemas de dos fases formados por una sustancia sólida, dispersa o disuelta en partículas muy pequeñas en una fase líquida, donde el componente disperso y el disolvente se extienden continuamente a través del sistema entero y cada fase está interconectada. Los *geles fuertes* y *débiles* se clasifican, a su vez, como tales en base a su espectro mecánico. Los **geles fuertes** muestran G' mayores que G'' , siendo G' casi independiente de la frecuencia, y G'' muestra un mínimo a frecuencias intermedias (Clark y Ross-Murphy, 1987; Rao y col., 1997). Las dispersiones de almidón de maíz modificado se comportan como geles fuertes (Rao y col., 1997). Asimismo, la baja dependencia de G' , G'' y δ con la frecuencia, observada en queso mozzarella semidescremado y libre de grasa, a temperaturas inferiores a 40 °C, indicó un comportamiento de gel fuerte (Udyarajan y col. 2007). Estos sistemas se caracterizan, en los intervalos de frecuencia disponibles en la actualidad, por presentar valores de G' al menos dos órdenes de magnitud superiores a los de G'' , y una pendiente respecto a la frecuencia prácticamente nula. El valor límite a baja frecuencia de G' se asocia a un valor del módulo de equilibrio, característico de un comportamiento viscoelástico para materiales con propiedades mecánicas predominantemente sólidas.

A su vez, los **geles débiles** poseen propiedades reológicas intermedias entre disoluciones y geles fuertes. Bajo pequeñas deformaciones, se parecen a los geles fuertes en su comportamiento mecánico, pero a medida que la deformación aumenta, las redes tridimensionales experimentan una progresiva ruptura en cúmulos más pequeños. Estos sistemas pueden fluir homogéneamente con propiedades típicas de flujo de sistemas dispersos. A bajas deformaciones, estos sistemas exhiben un espectro mecánico de gel (G' es casi independiente de la frecuencia y G'' aumenta con la frecuencia, por lo que la $\tan \delta$ también aumenta con la frecuencia), mientras que en el *punto de gel*, la $\tan \delta$ es independiente de la frecuencia (Winter y Chambon, 1986). En pasta de tomate, los gráficos del $\log \omega$ frente al $\log G'$ y $\log G''$ permitieron observar que G' era muy superior a G'' , en todo el intervalo de frecuencias estudiado (Rao y Cooley, 1992). Además, las regresiones lineales del $\ln \omega$ frente al $\ln G'$ y $\ln G''$ mostraron que las líneas rectas ajustadas presentaban pendientes con valores muy pequeños (0,075-0,210 para G' y 0,110 a 0,218 para G''), lo que permitió concluir que desde un punto de vista estructural, las muestras de pasta de tomate se comportan preferentemente como geles verdaderos, y no como geles débiles. Sin embargo, un ejemplo convencional de comportamiento característico de gel débil es el comportamiento viscoelástico de las dispersiones de goma xantana (Rao, 1999b). Ahmed y Ramaswamy (2007) observaron un comportamiento de gel débil en purés infantiles de frutas (manzana, albaricoque y plátano), con el módulo elástico superior al módulo viscoso en un rango de frecuencia de 0,1-10 Hz. No obstante, los espectros mecánicos de geles formados por mezclas de polisacáridos pueden presentar aspectos no usuales (Doublier, 1992), como consecuencia del peso relativo de las interacciones entre cada polisacárido y el disolvente y de las interacciones polisacárido- polisacárido.

Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades viscoelásticas del puré de patata permite obtener información en condiciones próximas a un estado inalterado, para caracterizar su microestructura y, también para predecir su comportamiento de flujo a través del desarrollo de adecuados modelos viscoelásticos no lineales.

La relación empírica entre las viscosidades complejas y en estado estacionario, conocida como la regla de Cox-Merz (Cox y Merz, 1958), permitiría la estimación de la viscosidad aparente en los casos en que su medida inmediata resulta dificultosa. Al mismo tiempo, es de gran interés conocer la relación entre varios parámetros reológicos con el fin de predecir unos a partir de otros para industrias de proceso y desarrollo de productos alimenticios. Aunque inicialmente se desarrolló para polímeros sintéticos, la

regla de Cox-Merz y/o sus formas modificadas se aplican a muchos alimentos líquidos y semisólidos (Berland y Launay, 1995; Yu y Gunasekaran, 2001).

1.7.1.6. Regla de Cox-Merz

Las funciones viscoelásticas lineales medidas a través de los ensayos oscilatorios se relacionan con el comportamiento en estado estacionario (Steffe, 1992a), estableciéndose relaciones más fiables a bajas frecuencias y velocidades de deformación. Idealmente, debería ser posible interrelacionar “propiedades reales de un material” obtenidas a partir de diferentes ensayos. Esto es bastante útil, ya que las limitaciones experimentales de un tipo de ensayo (deslizamiento, migración de componentes de la muestra, etc.) se pueden superar mediante la utilización de un ensayo diferente y, entonces relacionar las propiedades de dichos materiales según interese, además de comparar independientemente los resultados para su posterior validación.

Una característica importante, es el establecimiento de una correlación entre un régimen en el que las deformaciones pueden ser infinitamente grandes y fundamentalmente no lineales (flujo en estado estacionario) y otro, en el que las deformaciones son pequeñas y lineales (SAOS). Teorías fenomenológicas, que utilizan diversos operadores diferenciales de estructura compleja, hacen posible obtener distintas formas de correlación entre las características dinámicas y en estado estacionario de los sistemas viscoelásticos (Vinogradov y Malkin, 1980). Se pueden obtener resultados similares utilizando modelos a nivel molecular (Ferry, 1980; Schieber, 1989). Sin embargo, se ha demostrado que el método empírico de Cox-Merz (Cox y Merz, 1958) es el método más fiable para correlacionar datos reológicos dinámicos y en estado estacionario. La viscosidad compleja puede ser relacionada empíricamente con la viscosidad aparente usando una modificación lineal (Rao y Cooley, 1992) o no lineal de la regla de Cox-Merz (Bistany y Kokini, 1983a). La **regla de Cox-Merz** confirma la superposición de la dependencia de la viscosidad en estado estacionario (η_a) con la velocidad de deformación, y la dependencia de la amplitud de la viscosidad compleja ($|\eta^*|$) con la frecuencia a valores iguales de frecuencia angular (ω) y velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$):

$$|\eta^*|(\omega) = \eta_a(\dot{\gamma}) \big|_{\omega = \dot{\gamma}}$$

Esta correlación empírica ha sido confirmada experimentalmente para varios polímeros sintéticos (Onogi y col., 1966; Ferry, 1980) y para varias soluciones de polisacáridos con conformación de ovillo al azar (Morris y col., 1981). Muchos polisacáridos tienden a existir con dicha conformación en solución, presentando gran número de enlaces que permiten rotaciones de las cadenas, de forma que la cadena está continuamente adoptando formas alternativas (Rees, 1973). La viscosidad intrínseca varía con las dimensiones del ovillo en soluciones de polímeros con tal conformación (Morris y col., 1981).

Para dispersiones de pectina HM, las magnitudes de $\eta^*(\omega)$ fueron casi siempre inferiores a aquellas de $\eta_a(\dot{\gamma})$, sólo convergiendo para valores altos de frecuencia y velocidad de cizalla (Lopes da Silva y col., 1993). Este comportamiento no es muy común en sistemas biopoliméricos, aunque fue aportado para soluciones semidiluidas de goma xantana en 0,5% NaCl. La regla de Cox-Merz no suele cumplirse en sistemas muy estructurados (Bistany y Kokini, 1983b), por lo que puede constituir un criterio para distinguir entre disoluciones poliméricas o agregados de tamaño similar (p.ej. micelas) y sistemas estructurados. Para este último tipo de sistemas se ha propuesto la denominada regla de Cox-Merz modificada o extendida (Gaudin y col., 1999) basada en un modelo que supone el cumplimiento de la Ley de Hooke a esfuerzos de cizalla inferiores al esfuerzo de excedencia y de la ecuación de Herschel-Bulkley a esfuerzos superiores. La **modificación lineal de la regla de Cox-Merz** se puede expresar matemáticamente como:

$$\eta^*(\alpha\omega) = \eta_a(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega = \dot{\gamma}}$$

donde, α es el factor de corrección. Se establece la existencia de una relación lineal entre la viscosidad aparente y la compleja para igualdad de velocidad de deformación y frecuencia y, por lo tanto, es posible determinar un factor de corrección de la frecuencia (α) que multiplicado por la frecuencia produce una superposición de las dos series de datos haciendo que estos sigan una única línea recta. En los casos en que la velocidad de deformación por cizalla cause una severa destrucción estructural no se cumplirá la regla de Cox-Merz. No obstante, la comparación de las viscosidades compleja y dinámica con la viscosidad correspondiente al flujo estacionario permite evaluar el grado de destrucción estructural inducido por la cizalla.

Doraiswamy y col. (1991) presentaron un tratamiento teórico para datos de suspensiones de polímeros sintéticos, y sugirieron que utilizando velocidades de

deformación efectivas, la regla de Cox-Merz podría aplicarse a productos con umbral de fluencia. Para productos alimenticios, se ha observado que la regla de Cox-Merz se ha cumplido en algunos casos, tales como en disoluciones diluidas de almidón (Chamberlain y Rao, 2000), disolución acuosa de un polisacárido extracelular purificado (Oba y col., 2000), disolución concentrada de dextrano (McCurdy y col., 1994) y dispersiones de goma de algarrobo y pectina de bajo metoxilo (Lopes da Silva y col., 1993).

La **modificación no lineal de la regla de Cox-Merz**, también se ha aplicado para algunos productos alimenticios como pasta de tomate y masa de harina de trigo (Berland y Launay, 1995; Doraiswamy y col., 1991; Rao y Cooley, 1992). Se ha observado que una relación generalizada de Cox-Merz es válida para varias muestras de alimentos comerciales, como compota de manzana, mostaza y margarina (Bistany y Kokini, 1983b). Esta relación tiene la siguiente forma:

$$|\eta^*(\omega)| = C \eta_a (\dot{\gamma})^\alpha \Big|_{\omega = \dot{\gamma}}$$

donde, C y α son constantes determinadas experimentalmente. En la mayoría de los casos, tanto la relación de η^* frente a ω como de η_a frente a $\dot{\gamma}$ pueden ser aproximadas por una ley de potencia, de modo que cuando $\alpha = 1$, esta relación se reduce a la modificación lineal de la regla de Cox-Merz. El valor de C es equivalente en estos casos a un factor de desplazamiento, usado por otros autores (Berjano y col., 1991).

Algunas de las propiedades materiales de alimentos fluidos y semisólidos más difíciles de determinar experimentalmente son funciones viscosimétricas o propiedades reológicas en estado estacionario. Esto es especialmente cierto en el caso de la geometría cono-plato donde el deslizamiento y la migración de la muestra hacen muy tedioso a menudo su determinación para obtener resultados fiables. Por otro lado, los ensayos SAOS se pueden desarrollar con bastante facilidad y precisión mediante el uso de modernos reómetros dinámicos. Puesto que los ensayos en estado estacionario, que miden las propiedades de flujo de los materiales, son fundamentales para la comprensión de algunos procesos importantes de ingeniería, tales como el mezclado y la extrusión, es evidente que la regla de Cox-Merz es valiosa para predecir las propiedades en estado estacionario a partir de datos oscilatorios. Las razones físicas o estructurales por las que la regla de Cox-Merz se aplica aún no están claras. Sin embargo, existen algunos indicios de los que podemos extraer información estructural

útil sobre la base de si se aplica la regla de Cox-Merz o no. Schieber (1989) propuso un modelo constitutivo a nivel molecular para polímeros de cadena lineal larga que predice la regla de Cox-Merz. Chamberlain y Rao (2000) han demostrado que esto es cierto a través de su trabajo sobre disoluciones de almidón lineal y altamente ramificado.

La mayoría de las desviaciones descritas de la regla de Cox-Merz se atribuyen a la descomposición estructural debido a la magnitud de la deformación aplicada, baja en modo oscilatorio y suficientemente elevada en estado estacionario como para romper las asociaciones inter e intramoleculares. En este caso, la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$, es por lo general más alta que la viscosidad en estado estacionario $\eta_a(\dot{\gamma})$ (Ross-Murphy, 1983; Mills y Kokini, 1984; Rochefort y Middleman, 1987; Lopes da Silva y col., 1993). De este modo, la desviación de la regla de Cox-Merz puede implicar fuertes asociaciones inter e intramoleculares. Como Lopes da Silva y col. (1993) sugieren, la desviación de la regla de Cox-Merz de dispersiones de almidón de maíz ceroso podría implicar una estructura de gel débil en lugar de una solución concentrada.

En términos generales, *obedecen la regla de Cox-Merz* unos pocos fluidos homogéneos, como disoluciones de sistemas enredados tales como goma xantana (Rochefort y Middleman, 1987; Ross-Murphy, 1994), galactomanano (Richardson y Ross-Murphy, 1987), y goma gellan (Robinson y col., 1991; Cesaro y col., 1992), disoluciones de polímeros tanto diluidas como concentradas, y varias dispersiones de biopolímeros y dispersiones sintéticas, mientras que *no obedecen la regla de Cox-Merz*, dispersiones de alimentos como son: dispersiones de biopolímeros con entrelazamientos de alta densidad o agregados (Da Silva y Rao, 1992; Yoo y col., 2003), sistemas complejos de alimentos (Bistany y Kokini, 1983b) con partículas y fibras intercaladas, como es el caso de pastas de tomate (Yoo y Rao, 1997), y geles débiles. Estas últimas estructuras reticulares pueden aguantar pequeñas deformaciones oscilatorias pero podrían ser destruidas por grandes deformaciones al presentar una viscosidad compleja significativamente mayor que la viscosidad en estado estacionario (Morris, 1982; Ross-Murphy, 1994).

La relación entre los parámetros reológicos de los alimentos (elasticidad, resistencia al corte, a la compresión, etc.) y los parámetros de la textura ha sido señalada por Szczesniak (1963b, 1983), desarrollando una clasificación de los parámetros de la textura en primarios: dureza, cohesividad, viscosidad, elasticidad y adherencia y en

secundarios: friabilidad, masticabilidad y gomosidad, en un intento de enlazar los términos populares empleados para describir la textura (blando, firme, duro, crujiente, viscoso, plástico, elástico, quebradizo, harinoso, pastoso, gomoso, etc.) con los principios reológicos de tensión, deformación y tiempo. Szczesniak (1963b) también apuntó que los cuatro primeros parámetros primarios están relacionados con fuerzas de atracción entre las partículas del alimento, mientras que la adhesividad está relacionada con las propiedades superficiales de las partículas.

Por lo tanto, los métodos generales de ensayo de materiales pueden ser aplicados para el estudio de los parámetros reológicos de los alimentos y, en consecuencia, llegar a una valoración objetiva de su textura. Si bien, normalmente y de forma errónea, se mide un único parámetro reológico o propiedad mecánica fundamental para caracterizar la textura de un producto, y suele considerarse como una medida de la firmeza del mismo. Sin embargo, la propiedad textural *firmeza* es difícil de definir rigurosamente mediante un sólo parámetro reológico, dado que viene determinada por una amplia serie de diferentes propiedades físicas y geométricas del producto (Peleg, 1994).

1.7.2. EVALUACIÓN OBJETIVA DE LA TEXTURA

1.7.2.1. Definición

La textura de los alimentos es uno de los atributos primarios que conforman su calidad sensorial. La complejidad de este atributo sensorial ha dado lugar a la aparición cronológica de numerosas definiciones (Matz, 1962; Muller, 1969; Corey, 1970; Kramer, 1973; De Man, 1976), que son recogidas por Canet (1980), ya que es el resultado de la acción de estímulos de distinta naturaleza. Por lo tanto, el principal problema encontrado a la hora de definirla radica en que es una característica multidimensional formada por un conjunto de sensaciones táctiles, visuales y auditivas (Fizsman, 1997). Puede definirse como la manifestación sensorial de la estructura de un alimento y la forma en que reacciona a las fuerzas aplicadas (Szczesniak, 1963b), o también como el conjunto de sensaciones físico-mecánicas percibidas durante la manipulación y masticación del alimento. En la última revisión de la Norma Española de Análisis Sensorial sobre vocabulario (UNE 1995) que corresponde a la norma ISO 5492 (1992) se define como “Conjunto de propiedades reológicas y de estructura

(geométricas y de superficie) de un producto, perceptibles por los mecano-receptores, los receptores táctiles y en ciertos casos, por los visuales y los auditivos.”

Dado este carácter complejo y multidimensional de la textura, Bourne (1980) señala la necesidad de reemplazar el término “textura”, que conlleva implicaciones de ser un parámetro simple, por “propiedades texturales” que implica un espectro amplio de parámetros.

El lugar que ocupan en estas definiciones las propiedades reológicas, la coincidencia en el tiempo del desarrollo de los estudios sobre reología de alimentos y sobre su textura y las indudables conexiones que existen entre ambos temas, puede dar idea de la importancia de las relaciones que se pueden llegar a establecer. La clasificación y definición de los distintos atributos que componen la textura (mecánicos, geométricos y de superficie) y la elaboración de un Perfil de Textura con el que se tipifica el procedimiento de evaluación suponen el refrendo científico de este complejo atributo sensorial (Costell y Durán, 1975a; Durán, 1997).

1.7.2.2. Importancia de la medida objetiva de la textura en la caracterización de alimentos y desarrollo de nuevos productos

El término *calidad* implica el grado de excelencia de un producto; es una percepción humana que abarca muchas propiedades o características (Abad, 1999). La *calidad de un alimento* es definida por Kramer como el conjunto de características que diferencian las unidades individuales de un producto y determinan el grado de aceptabilidad de esa unidad por el consumidor (Kramer y Twigg, 1970). Los atributos sensoriales (aspecto, sabor, aroma y textura) integran la *calidad sensorial* del alimento, una parte importante y a veces definitiva de la calidad global del mismo. La importancia que se concede a cada atributo de la calidad sensorial depende del tipo de alimento y del propio consumidor. En general, el aspecto (color, tamaño y forma) perceptible con el sentido de la vista, resulta determinante en el momento de elegir el alimento, pero son los restantes atributos (sabor: sentido del gusto; aroma: sentido del olfato y textura: sentido del tacto) los que determinan finalmente el grado de satisfacción del consumidor y, por tanto, la aceptación o rechazo del mismo. Por lo tanto, la *textura* es uno de los atributos de los alimentos directamente relacionado con su calidad que determina en gran medida la satisfacción y aceptabilidad final por parte de los consumidores, siendo especialmente importante en el caso de frutas, vegetales y productos derivados.

Los consumidores son cada vez más conscientes de la textura de los alimentos ya que la variedad de los productos alimenticios en el mercado se incrementa día a día y los nuevos productos basan su atractivo en nuevas y diferentes texturas más que en nuevos sabores u otras propiedades sensoriales (Szczeniak y Klein, 1963; Szczeniak y Khan, 1971; Szczeniak, 1972). En los últimos treinta años se han desarrollado muchos nuevos productos y nuevas texturas, el estilo moderno de comer ha aumentado el consumo de aperitivos, barritas de cereales, productos de panadería y pasteles, etc., en todos los cuales la textura es una característica de calidad importante. Muchos nuevos productos tienen el mismo sabor que otros productos disponibles en el mercado, pero se introduce alguna modificación de la textura, por diferentes medios, para presentar al consumidor un alimento más atrayente (Anzaldúa-Morales, 1982; Anzaldúa-Morales y col, 1983). Esta es la base de la “nouvelle cuisine”, la cual ha centrado sus novedades y desarrollos en conferir nuevas texturas a preparaciones tradicionales o combinar varias texturas en el mismo plato (Varela, 2007).

Específicamente, en patatas y productos derivados, la textura es un atributo sensorial de principal importancia en su aceptación y preferencia, y por lo tanto, es un parámetro crítico en la calidad de las patatas cocidas. La textura de la patata está directamente relacionada con su peso específico, sólidos totales, contenido en almidón, tamaño celular y pectinas. Los cambios texturales durante la cocción son el resultado de cambios físicos, químicos y estructurales producidos en esta compleja operación de proceso, que incluye transferencia de calor y de masa junto con el desarrollo de ciertas reacciones químicas.

Por consiguiente, resulta indiscutible que la textura es con diferencia el criterio de calidad más importante para la aceptación sensorial por parte de consumidor de productos de patata recién elaborados y procesados y, en particular, de productos de puré de patata congelados/descongelados.

1.7.2.3. Influencia de la estructura en la textura de los alimentos semisólidos

El comportamiento de cada alimento durante el procesado viene determinado fundamentalmente por su estructura, por lo que inversamente puede afirmarse que la preservación o modificación de la estructura del producto será función de las variables de proceso (Raeuber y Nikolaus, 1980). Según Khan y Vincent (1993), la textura puede considerarse como la manifestación de toda una jerarquía estructural (tejidos, paredes

celulares, células y moléculas), donde las propiedades mecánicas de cada nivel son función de las propiedades de los componentes que están presentes en el nivel precedente, de sus concentraciones relativas, de las fuerzas físicas implicadas en sus interacciones y de la manera en que estos componentes están organizados y distribuidos espacialmente.

Durante el *procesado de alimentos vegetales* los componentes estructurales del tejido se alteran por procesos químicos y físicos dando lugar a cambios texturales, los cuales son dependientes tanto del tiempo como de la temperatura, por lo que no es fácil relacionar dichos datos con los rápidos cambios térmicos que tienen lugar durante operaciones tales como escaldado, congelación o cocción. En la patata, los cambios que tienen lugar en su textura después del procesado son debidos a cambios en su estructura y en su composición química, y dicha textura es determinada por varios factores mutuamente dependientes. Las características determinadas genéticamente del producto fresco y las condiciones agronómicas y de conservación, así como el tipo de procesado, tienen un impacto en la textura percibida sensorialmente de la patata procesada.

En alimentos de origen vegetal en general (Varela y col., 2007; Coolong y col., 2008; Sila y col., 2008), y de la patata en particular (Burton, 1989; Freeman y col., 1992; McComber y col., 1994; van Marle y col., 1997b; Mortensen y col., 2005), la textura viene determinada por muchos factores entre los que se incluyen el contenido de almidón y su presión de hinchamiento, el tamaño celular y la composición e integridad, (resistencia, consistencia y tamaño) de las fuertes paredes celulares (Blahovec y Hejlová, 2006). La *pared celular* del tejido parenquimático comestible está constituida por un entramado fibrilar de celulosa, el cual está incrustado, unido y entretejido con una matriz amorfa que incluye sustancias pécticas, oligosacáridos, hemicelulosas, glicoproteínas y proteínas (Cassab y Varner, 1988; Fry, 1988; Aldington y col., 1991; Fischer y Bennet, 1991; Taiz y Zeiger, 1991), y por las láminas medias. Las células del tubérculo de patata se adhieren unas a otras por medio de pectinas de la lámina media. Cuando los componentes almacenados en el parénquima celular son en su mayor parte solubles, se produce una gran pérdida de solutos y la flacidez de los tejidos se hace evidente. También, los espacios intercelulares llenos de aire, entre las células parenquimáticas, pueden determinar en gran medida la textura. En cuanto a los contenidos celulares, los solutos de las vacuolas, osmoticamente activos, son responsables de la presión ejercida sobre las paredes celulares y de su mantenimiento en un estado de tensión elástica. Esta presión, denominada *presión de turgencia*, tiene una

fuerte influencia sobre la firmeza y es otro factor determinante de la textura proporcionando el carácter crujiente de los tejidos vegetales, atributos valiosos para los consumidores (Nilsson y col., 1958; Pitt, 1982; Varela, 2007). Por tanto, el conocimiento de las *relaciones entre la textura y la estructura de vegetales* son claves para entender y controlar características específicas texturales en dichos materiales vegetales comestibles (Álvarez y col., 2000). Lásztity y col. (1992) señalan que entre los factores que determinan las propiedades texturales del tejido vegetal, tres son los más importantes: la microestructura del tejido, la presión interna de las células y las fuerzas de adhesión entre las mismas.

Entre los componentes estructurales de las células de patata, el almidón, las sustancias pécticas, la celulosa, las hemicelulosas y la lignina, se consideran responsables de la mayor o menor firmeza de la estructura celular siendo, por lo tanto, las modificaciones químicas y bioquímicas experimentadas por estos componentes a lo largo de los tratamientos térmicos que integran el proceso de congelación, las responsables últimas de la textura del producto.

1.7.2.3.1. Almidón

El almidón, mayor componente sólido de la patata, juega un papel clave en la evolución de la textura de patata y de sus productos derivados. El almidón es un polisacárido de reserva particularmente abundante en los tubérculos (~87% materia seca en patatas). En el almidón pueden distinguirse dos fracciones de polisacáridos, amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero lineal y soluble en agua caliente (70-80 °C), mientras que la amilopectina es ramificada e insoluble. Ambas están formadas por unidades de glucosa, en el caso de la amilosa unidas entre ellas por enlaces α -(1→4), lo que da lugar a una cadena lineal. En el caso de la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces α -(1→6), cada 20 ó 30 glucosas (Aberle y col., 1994).

Las proporciones relativas de estas dos fracciones son función de las propiedades de cada almidón, aunque en la mayoría de los almidones el contenido en amilosa varía entre un 15 y un 25%. Las cadenas de almidón se asocian mediante puentes de hidrógeno, formando una doble hélice, que se destruye por calentamiento con agua (Whistler y Daniel, 1993). En los gránulos de almidón las moléculas de amilosa y de amilopectina se disponen en forma radial, formando una serie de capas concéntricas. La amilopectina tiene un peso molecular de ~2000 kDa o más, y sus

polímeros se presentan como una mezcla de fracciones soluble y de gel (Manners y Matheson, 1981). La amilosa, con peso molecular de hasta ~100 kDa, es entretejida con la amilopectina (Swinkels, 1985) y podría filtrarse a través de la pared celular. La amilopectina es una de las moléculas más largas de la naturaleza y desempeña un papel importante en las propiedades funcionales del almidón.

Los primeros estudios de textura de patata cocida (Personius y Sharp, 1938), consideran el contenido de almidón del tubérculo como el factor más importante que determina dicha textura. El contenido de almidón de las patatas depende de la variedad; los valores de 12 variedades se encuentran en un intervalo de 13,98 a 22,49%. (Winton y Winton, 1935). El almidón de patata exhibe propiedades funcionales características, debido en parte a su alto nivel de ésteres fosfato, que se unen covalentemente a la fracción de amilopectina del almidón (Craig y col., 1989). La presencia de estos grupos fosfato crea repulsiones entre cargas negativas, lo que facilita la separación de las cadenas y su interacción con el agua.

La gelatinización y retrogradación son las dos propiedades funcionales más importantes del almidón. Un calentamiento paulatino de tubérculos en medio acuoso, es decir la cocción de patatas, ocasiona la separación de las células y la gelatinización del almidón (Reeve, 1977), y a su vez, el enfriamiento promueve su retrogradación (Jankowski, 1992).

La **gelatinización del almidón** tiene lugar en exceso de agua y condiciones de humedad limitadas en un intervalo de temperatura, que se conoce como temperatura de gelatinización y depende de la variedad (Álvarez, 1996). Como consecuencia del aporte de calor se rompen los puentes de hidrogeno que mantienen ordenadas las cadenas de amilosa y amilopectina dejando libres los grupos polares hidroxilo. Durante la gelatinización del almidón, parte de la amilosa difunde del gránulo (Smith, 1980) y las regiones de amilopectina cristalina absorben agua, dando lugar a un hinchamiento de los gránulos de almidón. La amilopectina es la máxima responsable del hinchamiento debido a que se encuentra en mayor proporción en el almidón (aprox. 75%), y a que presenta menor grado de cristalinidad como consecuencia de su estructura ramificada. Estos cambios van acompañados de un aumento de viscosidad del producto debido a que los gránulos de almidón se adhieren unos a otros (Whistler y Daniel, 1993).

El aumento drástico en magnitud de la viscosidad aparente durante la transición desde un estado sin gelatinizar a otro parcialmente o completamente gelatinizado, está íntimamente ligado a la formación de la estructura de pastas de almidón de trigo, patata

y maíz (Eliasson 1986; Ellis y col. 1989) y juega un papel muy importante en el proceso térmico (Ball y Olson 1957; Yang 1997). Una pasta de almidón calentada podría ser considerada como una disolución macromolecular, conteniendo únicamente amilosa lixiviada, o tanto amilosa como amilopectina y gránulos, los cuales podrían estar en varios estados, desde hinchados hasta alterados, dependiendo de factores tales como la temperatura, el contenido en agua o el tratamiento mecánico (Eliasson 1986; Ellis y col., 1989). Sus propiedades reológicas dependen de varios factores, tales como, el estado de los gránulos de almidón (fase dispersa): concentración, tamaño del gránulo y distribución de tamaños, forma de los gránulos, deformabilidad y rigidez del gránulo; el estado de la matriz amilosa/amilopectina (fase continua): viscoelasticidad de la fase, cantidad y tipo de amilosa/amilopectina que han lixiviado de los gránulos, y entrelazamientos; y las interacciones entre los componentes: superficie del gránulo de almidón, interacciones gránulo-amilosa/amilopectina y contacto gránulo-gránulo (Eliasson 1986). Por lo tanto, cualquier cambio en el comportamiento viscoelástico de un medio a base de almidón podría ser interpretado como el resultado de cambios de al menos un factor de los comentados. La alta cantidad de grupos fosfato en el almidón de patata tiende a aumentar la viscosidad de la pasta o gel de almidón (Kim y col., 1995; Blennow y col., 2003; Noda y col., 2004a), el alto poder de hinchamiento (Singh y col., 2005), la transparencia de la pasta (Noda y col., 2006) y el grado de retrogradación (Jane y col., 1996).

Cuando se superan las temperaturas de gelatinización se produce la ruptura del gránulo de almidón, liberándose e hidrolizándose parcialmente las moléculas de almidón, y provocando una disminución de la viscosidad. Se han sugerido varios modelos estructurales para establecer relaciones entre el comportamiento del almidón tras la gelatinización por calor y su textura (Linehan y col., 1968; Hoff, 1972; Swinkels, 1985). Shomer y col. (1993), sugirieron que las propiedades reológicas y estructurales de las células de patata, es decir, su elasticidad, plasticidad y fricción mutua están determinadas por el grado de hinchamiento del almidón gelatinizado y por la pared celular.

Existen dos factores que contribuyen al poder de hinchamiento de un determinado almidón de patata: puentes de hidrógeno y enlaces internos débiles debido a la presencia de grupos fosfato esterificados ionizables que estimulan el hinchamiento por repulsión eléctrica mutua (Whistler y Paschall, 1965). La alteración de puentes de hidrógeno débiles entre las moléculas de almidón gelatinizado (Swinkels, 1985) permite

que la masa de almidón se hinche mucho en el interior de la célula, mientras que su expansión está limitada por la pared celular circundante; de esta manera, cuando la solubilidad del almidón se incrementa en el interior de la célula, las células se hinchan debido a la presión ejercida por la relativamente alta cantidad y densidad del almidón hinchado. Estos efectos de hinchamiento podrían desempeñar un papel en las propiedades texturales de las células (Shomer y col., 1993).

En el proceso de enfriamiento de la suspensión gelatinizada, la pérdida de la estructura ovalada y cristalina del gránulo de almidón, ocurrida durante la gelatinización, es parcialmente recuperada debido a que las cadenas lineales de amilosa se orientan paralelamente, se reasocian y unen de nuevo mediante puentes de hidrógeno formándose una red reticular tridimensional. Cuando este reordenamiento ocurre, el agua retenida es expulsada fuera de la red, es decir, se separan la fase sólida (cristales de amilosa y de amilopectina) y la fase acuosa (agua líquida). Esta intensa e irreversible transición desde el estado soluble o disperso a otro insoluble, no hinchado y microcristalino se conoce como **retrogradación del almidón** (Whistler y Daniel, 1993). El proceso de exclusión de agua que acompaña a la retrogradación se conoce como sinéresis. JanKowski (1992) señala el efecto positivo que en la textura de los tubérculos cocidos produce la retrogradación del almidón mediante la modificación encontrada en las propiedades texturales derivadas del ensayo imitativo TPA determinadas después de enfriamientos hasta temperaturas de 20° y 4 °C. La retrogradación produce un aumento de las propiedades texturales dureza y cohesividad y una disminución de la adhesividad y de la fracturabilidad, especialmente manifiestos a 4 °C y que están relacionados con la disminución de la amilosa soluble y con el desarrollo de una red polimérica en el almidón gelatinizado (Álvarez, 1996).

1.7.2.3.2. Sustancias pécticas

La *American Chemical Society* define las sustancias pécticas como carbohidratos coloidales complejos, pertenecientes a plantas, formados por un elevado número de unidades de ácido anhidrogalaacturónico y cuyos grupos carboxilo del ácido poligalaacturónico pueden estar parcialmente esterificados por grupos metilo o parcial o totalmente neutralizados por una o más bases (Fogarty y col., 1972).

Las sustancias pécticas, principales constituyentes de las paredes celulares y de la lámina media de las células de patata (~60%), juegan un papel fundamental en los

procesos bioquímicos, concretamente en la adhesión intercelular y la resistencia mecánica de la pared celular, y por tanto, son componentes clave en lo referente a la evaluación de la textura de productos vegetales frescos (Van Dijk y Tijskens, 2000) y durante el procesado, especialmente durante el escaldado.

La pectina consta de dos regiones diferenciadas, una región lineal homogalacturónica y una región ramificada ramnogalacturónica (De Vries y col., 1982). Las regiones lineales consisten en un esqueleto de ácido galacturónico con inserciones intermitentes de ramnosa. Parte de la pectina está unida a la pared gracias a su capacidad de formar geles no covalentes mediados por calcio (Jarvis, 1984). Su grado de metilación en patata varía entre un 34 y un 64% durante su desarrollo, aunque no se ha encontrado una tendencia clara de su variación con la madurez (Kertesz, 1951), dado que es función de su fertilización con Ca^{2+} y Mg^{2+} .

En frutas y vegetales frescos, la fracción péctica de la pared celular, está sometida a continuas modificaciones. Durante la conservación de patatas se observan cambios en la composición química de las pectinas de la pared celular. A pesar de estos cambios, la textura percibida sensorialmente en patatas cocidas al vapor no varía durante este periodo (Van Marle, 1997; Van Dijk y col., 2002a). La contribución de la fracción péctica a la textura de las paredes celulares se ve condicionada por otros factores, tales como la materia seca y el almidón (Van Marle, 1997).

Durante el procesado de la patata, las sustancias pécticas se solubilizan más fácilmente que otros polímeros de la pared celular, dando lugar a una disminución de la adhesión intercelular, por lo que posteriormente contribuyen a la degradación de la textura de la patata. Las diferencias en la composición química de la lámina media de diversas variedades de patata, consecuentemente resultan en una textura diferente (Van Marle y col., 1997a). Según Eipson y Paulus (1973), en el calentamiento de patatas a 120 °C durante 12 minutos se pierde hasta un 43% del material péctico de la pared celular. Moledina y col. (1978), al estudiar el efecto del pretratamiento en el proceso de producción de patatas congeladas y descongeladas, encontraron que el precalentamiento a 70 °C durante 20 minutos, seguido de enfriamiento a 18 °C durante 10 minutos, hace el tejido más firme que sin pretratamiento antes de su cocción a vapor. Si la cocción se realiza sin pretratamiento, las células están muy separadas indicando un grado de solubilización muy alto en la lámina media. Los resultados muestran la importancia de las sustancias pécticas de la lámina media y del pretratamiento previo a la cocción para hacer el material péctico menos degradable.

El grado de solubilización de la pectina está influido por la temperatura y muestra un mínimo entre 50-75 °C. Este intervalo de temperatura coincide con el intervalo óptimo de actividad de la PME in vivo, de manera que el efecto de la temperatura sobre la actividad de la PME puede reflejar el grado de esterificación del material péctico (Álvarez, 1996).

Así pues, dado que el grado de desintegración del tubérculo durante la cocción es el resultado de una separación celular más que de una rotura celular, la explicación de su mecanismo debe ser buscada en el material intercelular, de manera que la lámina media desempeña un papel importante ya que está constituida fundamentalmente por pectinas.

1.7.2.4. Principios de la medida objetiva de la textura

Si las relaciones entre el mundo físico y el sensorial son siempre difíciles de establecer por la imposibilidad de medir directamente la percepción sensorial, el problema se complica cuando, como ocurre en el caso de la textura, las variables físicas son sólo estímulos parcialmente responsables de la sensación. No obstante, está claro que existe una relación primaria entre el comportamiento reológico de los alimentos y su textura. La textura depende principalmente de la percepción de la respuesta del alimento cuando actúan sobre él determinadas fuerzas durante la masticación o la manipulación previa a la ingestión, y el comportamiento reológico de los alimentos es el que se pone de manifiesto cuando actúan sobre él fuerzas externas (Durán, 1997). El desarrollo de un método instrumental para la medida de la textura es un objetivo largamente perseguido en el área de la tecnología de alimentos (Pons y Fiszman, 1996), siendo el Análisis de Perfil de Textura (TPA) la pieza clave del “puente” entre las evaluaciones sensorial e instrumental de la textura (Fiszman, 1997).

Los distintos métodos instrumentales de medida de la textura (fundamentales, empíricos e imitativos) se aplican con el fin de obtener datos instrumentales objetivos que se correlacionen con una o más propiedades texturales.

Los *ensayos fundamentales* están basados en teorías físicas perfectamente contrastadas en el dominio de los materiales clásicos, y su aplicación práctica se ha centrado principalmente en el estudio de la resistencia de los materiales para poder predecir y prevenir su rotura, utilizando unas condiciones de medida en las que la deformación de los materiales se mantiene dentro de los límites del comportamiento

viscoelástico lineal. Sin embargo, en las medidas de textura, uno de los puntos importantes es determinar cuando y cómo se rompe el alimento en condiciones análogas a las de su masticación (Bourne, 1975). Ciertamente, las medidas instrumentales de la textura más correlacionadas con la respuesta humana son las empíricas e imitativas, debido precisamente a que ocasionan la rotura del alimento de forma similar a como ocurre durante la masticación. Los *ensayos empíricos* carecen de base científica real, y miden en condiciones bien definidas variables que están bien relacionadas con alguno de los atributos característicos de la textura del alimento. Finalmente, los *ensayos imitativos* intentan simular, de un modo experimental, la práctica real (masticación) efectuada sobre los productos (TPA), por lo que resultan muy útiles para la determinación instrumental y objetiva de la textura.

Es importante poder correlacionar la determinación instrumental de la textura con la experiencia sensorial, por lo que se necesitan varios tipos de ensayos para poder describir todas las características texturales de un alimento.

a) Ensayo de Perfil de Textura Instrumental (TPA).

Está basado en el reconocimiento de la textura como una propiedad multiparamétrica y en la clasificación de algunas de sus características. El ensayo implica dos compresiones uniaxiales sucesivas separadas por un tiempo de relajación (Roudot, 2004). Esto produce una deformación pseudo-sinusoidal que simula de una manera correcta la acción de la mandíbula en el proceso de masticación, considerándose que las propiedades texturales derivadas de este ensayo, están muy próximas a las que valoraría el sujeto humano (Friedman y col., 1963; Szczesniak y col., 1963; Fiszman, 1997). Mediante esta doble compresión se obtiene una curva, de fuerza frente a tiempo, a partir de la cual se definen varios parámetros de textura (Pons y Fiszman, 1996; Roudot, 2004), bien por medida directa, bien por cálculo de superficies, tal como se detalla en el apartado 3.9.1 de Materiales y Métodos.

Anzaldúa-Morales y col. (1998) pusieron de manifiesto que el análisis de perfil de textura instrumental puede detectar diferencias mínimas en varios parámetros TPA inducidas por diferencias en la composición y en los procesos de conservación de nuez americana. Los parámetros TPA se han utilizado recientemente para verificar los cambios de los atributos texturales de la masa de yuca y evaluar la influencia de los factores de procesamiento en la textura final de la masa (Rodríguez-Sandoval y col., 2008). El término TPA se ha aplicado tanto a la técnica instrumental de medición como al

método sensorial descriptivo, del que hablaremos en el apartado correspondiente al análisis sensorial.

El efecto del grado de compresión en los ensayos TPA es un factor importante y su elección dependerá de la finalidad de la prueba. Para una imitación del proceso de masticación, se requieren valores de deformación que producen la fractura de la muestra. Anzaldúa-Morales y col. (1999b) utilizaron en nueces americanas un grado de compresión del 50% ya que Ocon y col. (1995) obtuvieron buenos resultados por este método. Bourne y Comstock (1981) sugirieron que para ciertos materiales podría ser más apropiado el 80-90% de compresión. Los instrumentos actuales ofrecen la opción de seleccionar un periodo de tiempo variable entre ciclos (mordiscos). Este tiempo determina parámetros TPA tales como la elasticidad, cohesividad y gomosidad, principalmente en sistemas con un alto componente viscoso (Fizman y col., 1998).

b) Ensayo de penetración.

Es uno de los métodos empíricos más simples y de empleo más frecuente para la determinación objetiva de la textura en los alimentos. Este método imita las grandes deformaciones que tienen lugar durante la masticación del alimento, hasta que se produce la rotura del mismo. El ensayo básico mide la fuerza necesaria para realizar esta penetración (Roudot, 2004). Para describir las propiedades del puré de patata, se utilizan los parámetros de fuerza máxima a la penetración y fuerza media de penetración (ver apartado 3.9.2. de Materiales y Métodos)

c) Ensayo de compresión uniaxial.

Los parámetros reológicos de rotura de los productos vegetales y frutas son comúnmente derivados de este tipo de ensayos (Diehl y col., 1979; Canet, 1980; Pitt, 1984; Peleg, 1987; Rodríguez y col., 1990; Gil, 1991; Brennan y Bourne, 1994). El ensayo consiste en deformar a una velocidad constante una muestra de geometría conocida, y obtener el esfuerzo necesario para dicha deformación.

Barreiro (1994) aplica este ensayo al objeto de simular daños mecánicos en distintos cultivares de albaricoque, manzana, melocotón y pera, utilizando dos niveles distintos de deformación, que fueron seleccionados con la intención de causar daños en los frutos por encima y por debajo de los límites de tolerancia de daños establecidos por la normativa comunitaria. Khan y Vincent (1993) y Álvarez y Canet, (1998) aplicaron este tipo de ensayos para evaluar el comportamiento mecánico de tejidos de patata y

manzana. A su vez, en tejidos de patata, los ensayos de compresión uniaxial, han sido utilizados por gran número de investigadores para estudiar el comportamiento elástico del tejido (Finney, 1963; Canet y Sherman, 1988; Gil, 1991). La relación entre la presión interna celular y el módulo aparente de elasticidad aparece bien establecida en estos estudios. Canet (1980) concluyó que el módulo aparente de elasticidad puede considerarse como la respuesta mecánica de la presión interna celular en el caso de producto fresco, y de la elasticidad de las membranas celulares en el caso de tejido escaldado o cocido, considerando la fuerza máxima de compresión como la respuesta a la rotura de la estructura en el tejido fresco y de la adhesión intercelular en el tejido cocido.

En muchos casos, al estudiar los cambios de textura que tienen lugar durante la cocción de los vegetales, únicamente se utiliza una propiedad mecánica, a menudo derivada de la fuerza obtenida de una medida de compresión (Huang y Bourne, 1983; Harada y col., 1985; Kozempel, 1988; Mohr y Skrok, 1989; Anzaldúa-Morales y col., 1996). A pesar de las evidentes diferencias encontradas en el comportamiento textural durante la cocción de diferentes variedades de patata cultivadas (cv. *Nicola e Irene*), Marle y col. (1996) no observaron diferencias en las medidas de compresión. Ramana y col. (1992) midieron el módulo de rigidez mediante un ensayo oscilatorio, y el módulo de elasticidad a través de una medida de compresión, para evaluar cambios de textura en tejido de zanahoria durante la cocción y para caracterizar la rigidez del tejido correspondiente a distintos orígenes morfológicos y de madurez (Verlinden y col, 2000).

El carácter complejo y multidimensional de la textura, puesto de manifiesto a lo largo de esta introducción, hace imposible que con la medida de un único parámetro reológico o propiedad mecánica fundamental se puede caracterizar la textura de un producto (Canet, 1980; Álvarez, 1996). En este sentido, Jackman y Stanley (1995) señalan que sólo como resultado de la aplicación de métodos objetivos que estén basados en principios diferentes y midiendo propiedades de diferente escala (medidas de deformación grandes frente a pequeñas) puede llegarse a caracterizar enteramente la textura de un tejido. De esta manera, el conocimiento del comportamiento reológico de un producto, permitirá hablar en términos de su caracterización reológica.

1.7.3. ANÁLISIS SENSORIAL

La *psicofísica* es el estudio de las relaciones entre los estímulos medibles y las respuestas correspondientes. La *psicorreología* es la rama de la psicofísica relacionada con la percepción sensorial de las propiedades reológicas de los alimentos. Es también la ciencia que se interesa por las relaciones que existen entre las preferencias de los consumidores y las propiedades reológicas de los alimentos.

El análisis sensorial es una medida de múltiples parámetros (color, textura, olor, sabor y apariencia general), que nos dan una idea general de la aceptación o rechazo del producto por parte de los consumidores (Fernández, 2006).

La evaluación sensorial de los alimentos es una función primaria del hombre, el cual, desde su infancia, y de forma más o menos consciente, acepta o rechaza los alimentos de acuerdo con la sensación que experimenta al observarlos y/o al ingerirlos. Este aspecto de la calidad de los alimentos, el que incide directamente en la reacción del consumidor, es lo que se denomina calidad sensorial. Su importancia tecnológica y económica es evidente, ya que en última instancia, puede condicionar el éxito o el fracaso de los avances e innovaciones que se producen en la Tecnología de Alimentos (Costell y Durán, 1981), debido a que el entendimiento de cómo la combinación de sabor, textura y apariencia se relacionan con la aceptabilidad global y con otros factores que determinan las preferencias de esos componentes individualmente, podría proporcionar orientación importante en la labor de desarrollo del producto (Novais y col., 1982a).

Cuando se quiere evaluar la calidad sensorial de un alimento, es decir, el resultado de las sensaciones que el hombre experimenta al ingerirlo, parece que el camino más sencillo es preguntárselo a él mismo. La necesidad de que la respuesta humana sea precisa y reproducible es lo que ha impulsado el desarrollo del Análisis sensorial. Por ello, con independencia de la información aportada por las evaluaciones de los parámetros físico-químicos, el grado de aceptación o rechazo por el consumidor va a estar condicionado por la valoración sensorial del producto. Esta se basa en el empleo de métodos subjetivos de medida de los parámetros sensoriales, utilizando los órganos de los sentidos de personas (panel de catadores) que expresan su opinión sobre ellos y que son traducidos a valores numéricos. Podemos entonces definir de una forma general, este tipo de análisis, como el conjunto de técnicas de medida y evaluación de

determinadas propiedades de los alimentos por uno o más de los sentidos humanos (Tilgner, 1971; Costell y Durán, 1981).

Existen distintos tipos de pruebas sensoriales en función del tipo de evaluación que se desee realizar. Estas pruebas se clasifican en tres categorías principales: pruebas discriminativas, pruebas descriptivas y pruebas afectivas. Estas últimas, pueden clasificarse a su vez, en pruebas de preferencia, pruebas de medición del grado de satisfacción y pruebas de aceptación (Anzaldúa-Morales, 1994). Entre las pruebas de aceptación, la escala más utilizada es la hedónica, la cual se emplea para cuantificar la magnitud del grado de aceptación de un producto. La *escala hedónica* puede tener una forma y una amplitud variable, pero la más utilizada es la escala descriptiva mixta, bipolar de nueve puntos, en la que cada uno de ellos está marcado por un número asociado a una expresión descriptiva que refleja la intensidad de la sensación de aceptación o de rechazo provocada por el alimento (Costell y Durán, 1981). En el estudio llevado a cabo por Neilson y col. (2006), los panelistas evaluaron la apariencia, el aroma, sabor, textura y aceptabilidad global, en este orden, de puré de patata reconstituido a partir de copos por medio de una escala hedónica de nueve puntos (9=gusta extremadamente; 5=ni gusta ni disgusta; 1=disgusta extremadamente). La evaluación de la aceptabilidad global se efectuó en último lugar, a fin de obtener una respuesta que resumiera la impresión de los panelistas, y permitiera tiempo para la reflexión después de ingerir la muestra.

En el caso de la textura, el análisis sensorial no es solo imprescindible en la investigación de su naturaleza y en la de los parámetros que la integran, sino que es el único método aplicable para resolver algunos de los problemas que se plantean en el control de calidad de los alimentos. Solo los humanos somos capaces de percibir y describir la textura; los instrumentos son únicamente capaces de medir ciertos parámetros físicos que pueden ser correlacionados con la percepción sensorial (Szczesniak, 2002). La textura percibida es la síntesis de la información recopilada por los sentidos a través del proceso de consumo de alimentos, e incluye la observación previa a comer, tanto dentro como fuera del envase, el manejo del alimento y el consumo propiamente dicho (Wilkinson y col., 2000). A diferencia de otros atributos de los alimentos (color, gusto) no existen receptores específicos para la textura, y aunque cierta evaluación de la textura se lleva a cabo visual y manualmente, la principal valoración tiene lugar en la boca (Rohm y col., 1994; Varela, 2007).

Los primeros parámetros texturales son percibidos cuando el alimento se sitúa en la cavidad oral, pero la mayoría son percibidos cuando el alimento es deformado mientras se mastica y mueve en el interior de la boca. Existen ciertos parámetros texturales fáciles de evaluar hasta cierto punto, por ejemplo, la dureza/blandura puede ser medida mediante una escala de resistencia del alimento, aunque no se conoce completamente como reaccionan los humanos al esfuerzo/deformación, ni como simular exactamente con instrumentos las altas tensiones desarrolladas en la boca, ni los límites instrumentales entre blando y duro. Otros parámetros de textura tales como jugosidad o cremosidad no son tan sencillos ya que son multidimensionales y para describirlos tienen que ser integradas varias percepciones en el cerebro (Szczesniak, 2002; Varela, 2007).

Consecuentemente, al ser la textura un atributo multidimensional y estar integrada por varios parámetros, se opta por su análisis completo, aplicando la técnica conocida como *perfil de textura*. Esta técnica, descrita por primera vez por Brandt y col. (1963), está basada en un procedimiento análogo desarrollado para el control del sabor por Cairncross y Sjöstrom (1950). Según sus autores, el perfil de textura puede definirse como el análisis sensorial de la textura de un alimento teniendo en cuenta sus características mecánicas, geométricas y las relacionadas con el contenido en grasa y humedad, el grado de influencia de cada una de ellas así como el orden en que aparecen durante el proceso de la masticación (Costell y Durán, 1975b, 1981). Esta técnica tiene grandes ventajas en el control sensorial de la textura; una de las mayores es su versatilidad. Es aplicable a diferentes productos y con distintos objetivos (Bourne y col., 1975; Tanaka, 1975) y es susceptible de modificaciones cuando se quiere aplicar a alimentos específicos (Civille y Liska, 1975; Szczesniak, 1975; Szczesniak y Hall, 1975), como es el caso de puré de patata en estudio.

Los métodos instrumentales multidimensionales, tal como el análisis de perfil de textura, se han aplicado satisfactoriamente para correlacionar la textura de los alimentos, evaluada por paneles sensoriales, con sus propiedades mecánicas (Szczesniak, 1963a). Du Pont y col. (1992) y Choi y col. (1999), relacionaron propiedades sensoriales con aquellas obtenidas mediante otros métodos instrumentales objetivos, a fin de entender mejor y cuantificar el efecto de la fritura en las propiedades texturales de patata fritas.

Para frutas y vegetales congelados, las características sensoriales y la textura son factores importantes que influyen en su aceptabilidad por parte de los consumidores.

Las características sensoriales de los productos conservados a temperaturas elevadas de congelación, se deterioran más rápidamente que aquellas de los productos conservados a temperaturas de congelación más bajas (Lyon y col., 1988).

Novais y col. (1982a) estudiaron las preferencias de sabor, textura y apariencia hedónicas, junto con la aceptabilidad global de varios tipos de puré de patata con la ayuda de un panel de cata de laboratorio y, a su vez, escogieron tres componentes sensoriales no hedónicos de la textura: firmeza, pegajosidad y aspereza (Novais y col. 1982b). Establecieron la contribución relativa de cada componente organoléptico a la aceptabilidad global y evaluaron el efecto de dos tratamientos comúnmente empleados en la industria de la restauración (atemperamiento y congelación/descongelación) sobre esas preferencias. Estos autores consideraron que un pequeño panel de cata de alta sensibilidad y habilidad para diferenciar, puede ser preferible a un panel compuesto por más miembros de menos susceptibilidad.

A diferencia del sabor, la textura del puré reconstituido a partir de copos y gránulos de patata puede diferenciarse notablemente de la del puré de patata recién elaborado, y puede ser el factor clave que determine la aceptabilidad de un producto de patata deshidratado por parte del consumidor (Ooraikul, 1974).

1.7.4. COLOR

La aceptación de un producto alimentario por parte del consumidor, depende en gran medida de su apariencia o aspecto externo en el que el color ocupa un papel relevante. Por otro lado, la apariencia visual del producto ayuda a los consumidores a confirmar si la textura es la esperada para el producto, ayuda a ajustar las expectativas psicológicas de cómo la textura será percibida en la boca y también ayudará a crear combinaciones de textura más aceptables; si se pueden observar trozos en el interior de una pasta blanda, por ejemplo pedacitos de chocolate en un helado, serán aceptados como un componente normal de la preparación, sin embargo, lo contrario ocurriría en el puré de patata (Szczeniak, 2002; Varela, 2007). La apariencia es, por tanto, un elemento objetivo de elección o de rechazo, pero su apreciación es muy a menudo completamente subjetiva. Por todo ello, el color es un atributo sensorial importante debido a que suele ser la primera propiedad que el consumidor observa (Saenz y col., 1993) y a través del cual valora un alimento antes de su compra (Faulks y Griffiths, 1983), tanto de aquellos procesados como los que se ofrecen crudos al consumidor.

Junto con la textura y el sabor, se puede decir que es uno de los parámetros importantes de la posible atractividad hacia el consumidor que pueda tener un alimento, ya que un aspecto desagradable puede bastar para que el producto sea inmediatamente eliminado de su posible elección.

El color de los alimentos se juzga, bien mediante análisis sensorial de los mismos en una cata, u objetivamente mediante medidas instrumentales. La calidad visual del producto reposa esencialmente en dos parámetros medibles, el color, o el tono dominante y la homogeneidad (o heterogeneidad) de la distribución espacial de este color. La forma general del producto también interviene, pero excepto en productos transformados, es poco modificable. Asimismo, se han realizado estudios en los que se ha demostrado que el color también está en consonancia con la percepción del aroma y el sabor (Christensen, 1983). Varios autores han estudiado el color de diversos alimentos instrumentalmente (Nagle y col., 1979; Rigg, 1987; Hunt, 1991; Shin y Bhowmik, 1995; Ahmed y col., 2000; Gunawan y Barringer, 2000).

Los cambios de color que tienen lugar en los alimentos se pueden asociar a su previa historia térmica. Durante el calentamiento de frutas y vegetales, pueden tener lugar varias reacciones químicas tales como destrucción de pigmentos, caramelización de azúcares y reacciones de pardeamiento no enzimático, por lo que el color puede ser utilizado como indicador de calidad para evaluar el grado de deterioro debido a un tratamiento térmico (Ávila y Silva, 1999). El pardeamiento en zumos y purés durante su manufacturación y conservación es de vital interés para la industria (Garza y col., 1999). A su vez, el color de los productos vegetales procesados también puede dar idea de la calidad de las materias primas y de la idoneidad de los procesos de elaboración, almacenamiento y conservación. Factores como el pH, acidez, material de envasado, temperatura y duración de la conservación, etc. influyen en la pérdida de color y en el aumento del pardeamiento durante el procesado y la conservación de alimentos procesados (García y col., 1999). Debido a estos factores, los estudios relativos a la degradación de color durante la conservación tienen gran importancia práctica para la industria alimentaria. Ahmed (2004b) investigó el efecto de la temperatura en los cambios de color visuales durante la conservación de pasta de jengibre. En productos de origen vegetal congelados por cambio brusco de presión, así como congelados a presión atmosférica, se producen ligeros cambios de color, como se ha observado tanto en berenjena (Otero, 1999) como en patata (Koch y col., 1996); en ésta última se produce una disminución de la luminosidad de las muestras en comparación con el producto

fresco. En mermelada de fresa, se monitorizaron los cambios de color producidos durante el procesado y la conservación a diferentes temperaturas (20, 30 y 37 °C) y se compararon los valores instrumentales de color con la evaluación visual realizada por un panel de cata entrenado (García-Viguera y col.1999).

La degradación del color de los productos alimenticios durante el procesado térmico que acabamos de comentar, se ha investigado en términos de variación de los valores de color de la escala Hunter L a b (Shin y Bhowmik, 1995; Berry, 1998; Kajuna y col., 1995; Nanke y col., 1999; Weemaes y col., 1999; Ahmed y col., 2000). Concretamente, existe literatura numerosa acerca de los cambios de color producidos durante el escaldado de purés vegetales (Ahmed y col., 2002a, b, c, 2004; Ávila y Silva, 1999; Barreiro y col., 1997; Garza y col., 1999; Ibarz y col., 1999, 2000; Silva y Silva, 1999; Zanoni y col., 2003). El color de copos de patata deshidratados se cuantificó conforme a la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE), utilizando las coordenadas de cromaticidad $L^* a^* b^*$ (Neilson y col., 2006).

2. OBJETIVOS

Este trabajo científico integrado en un proyecto de investigación más amplio de título: “Caracterización reológica y optimización de la textura de cremas y purés vegetales frescos y congelados. Efecto de la adición de espesantes y estabilizantes”, tiene como

OBJETIVO FUNDAMENTAL:

*Caracterizar reológicamente y optimizar la textura de puré de patata natural (*Solanum tuberosum* L, cv. Kennebec), tanto fresco como congelado/descongelado, evaluando el efecto de los distintos tratamientos térmicos que constituyen el proceso de congelación (escaldado, congelación, descongelación y conservación al estado congelado), realizados en distintos medios de tratamiento y/o bajo diferentes especificaciones de temperatura-tiempo, así como evaluar el efecto de la adición de diferentes crioprotectores.*

La consecución de este objetivo fundamental, engloba diversos aspectos, constituyendo cada uno en sí un **OBJETIVO ESPECÍFICO:**

1. Caracterizar el comportamiento reológico y la textura del puré de patata “natural” y “comercial” mediante medidas de viscosidad aparente, de viscoelasticidad dinámica, parámetros del perfil de textura TPA y del ensayo de penetración cónica, así como mediante análisis sensorial.
2. Evaluar el efecto de la temperatura de la muestra y el procesamiento en el comportamiento reológico y la calidad (textura, color y sabor) final de dos tipos diferentes de puré de patata, el denominado “natural”, elaborado a partir de tubérculos de la variedad cv. *Kennebec* con una preparación culinaria convencional, y el denominado “comercial” reconstituido a partir copos deshidratados, abarcando para ello:
 - 2.1 El ajuste de las curvas de flujo del puré de patata “natural” y “comercial” a los modelos usuales de viscosidad, así como la determinación, comparación y el establecimiento de correlaciones entre los umbrales de fluencia obtenidos mediante diferentes métodos, al objeto de determinar cuáles son redundantes y cuáles son los más apropiados para representar el

- comportamiento reológico de la estructura del puré de patata a lo largo del proceso de congelación.
- 2.2** La comparación de los valores de la viscosidad compleja, determinada a partir de ensayos dinámicos, con los de las viscosidades aparentes definidas en estado estacionario, y el establecimiento de relaciones entre ellas mediante modificaciones de la regla de Cox-Merz.
- 2.3** El establecimiento y la interpretación de qué componentes de la estructura y sus modificaciones determinan el comportamiento reológico y la textura del puré de patata “natural” y “comercial” a lo largo del proceso de congelación.
- 3.** Determinar el efecto global e individual de cada operación integrante del proceso de congelación de puré de patata “natural” y “comercial” (congelación en sí misma, descongelación y conservación al estado congelado) en el comportamiento reológico y manifestación sensorial de la estructura, según métodos de tratamiento y/o especificaciones de temperatura y tiempo.
- 4.** Evaluar el efecto de la operación de escaldado a baja temperatura (aplicada tanto como operación unitaria sin posterior procesamiento, como previamente a la cocción del tejido, y con anterioridad la congelación seguida de la cocción del mismo) en el comportamiento reológico, firmeza y en la actividad de la enzima pectinmetilesterasa (PME) de tejidos de patata, al objeto de:
- 4.1** Analizar el papel desempeñado por la actividad de la enzima en el incremento de firmeza detectado tras la realización del escaldado bajo determinadas condiciones de temperatura y tiempo, y la posible relación existente entre la modificación de las propiedades reológicas del tejido de patata fresco y procesado y la evolución de la actividad PME en el tejido fresco, en respuesta a una conservación prolongada del tubérculo al estado refrigerado.
- 4.2** Optimizar la operación de escaldado en el proceso completo, estableciendo las condiciones de temperatura y tiempo de operación mediante modelos de comportamiento reológico de la estructura y de la actividad de la enzima PME.

- 4.3** Investigar cómo la calidad final del puré de patata “natural” se ve afectada por la aplicación de la operación de escaldado a baja temperatura (LTB) a los tejidos de patata con los que se elabora dicho puré, (aplicada tanto previamente a la cocción del producto sin posterior procesamiento como previamente a la cocción seguida de la congelación y descongelación del mismo), para posteriormente usando la metodología de superficies de respuesta (RSM) establecer la temperatura y tiempo óptimo de escaldado que mejora tanto la calidad como la aceptabilidad global del puré de patata estudiado.
- 5.** Comparar el potencial de diversos crioprotectores (hidrocoloides y proteínas), añadidos individualmente, para mejorar la calidad (textura, color y sabor) de purés de patata frescos y congelados/descongelados, analizando la influencia de la adición de dichos crioprotectores, y de su concentración, en las propiedades reológicas oscilatorias, estacionarias, texturales, parámetros fisicoquímicos y atributos sensoriales del producto.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIA PRIMA

Los tubérculos de patata (cv. *Kennebec*) utilizados a lo largo de este trabajo procedían de Galicia, utilizándose a lo largo de 4 años distintas partidas de la misma zona suministradas por Ibérica de Patatas S.L., hasta un total de aproximadamente 1200 Kg., siendo su periodo de máxima disponibilidad de noviembre a marzo. La selección de esta variedad se realizó después de distintos estudios previos con tubérculos de las variedades, *Spunta*, *Monalisa*, *Jaerla*, mostrando, que los tubérculos de la variedad *Kennebec* son los más apropiados para elaborar puré de patata fresco de alta calidad susceptible de ser sometido a congelación y descongelación.

3.1.1. Conservación al estado refrigerado

Tras su recepción, se seleccionaban en función de las características de calidad y presentación que deben reunir las patatas destinadas al consumidor en su estado natural para una adecuada comercialización en el mercado interior, de acuerdo con la Norma de Calidad para la Patata de Consumo destinada a este mercado (BOE 7-11-86), eliminando los tubérculos dañados y con calibres inferiores a 35 mm y aquellos que no presentaban el aspecto característico del tipo varietal. Los tubérculos se recibían lavados, sin tierra u otras impurezas, y se distribuían en el interior de una cámara sobre estanterías metálicas en una o dos capas al objeto de evitar daños en el tejido por carga estática permanente (Pitt, 1984).

El periodo de conservación al estado refrigerado se prolongó 4 meses como máximo, (Smith, 1987; Nourian y col., 2003) y al objeto de preservar las características del tejido fresco, los tubérculos se mantuvieron en las siguientes condiciones:

- 4 °C de temperatura con fluctuaciones de ± 1 °C
- 85% de humedad relativa
- ausencia de luz

Los tubérculos de patata permanecieron sanos y sin brotes ni deterioros visible durante el tiempo que duraron los distintos ensayos experimentales (sobre 135 días, aproximadamente 4 meses), confirmando resultados de Nourian y col. (2003).

3.1.2. Estudio y definición de la población de tubérculos utilizados en el procedimiento de elaboración de puré de patata natural

Se realizó tomando una muestra de la población de 100 tubérculos, escogidos al azar, y determinándose como parámetros físicos característicos de la misma, el peso y el peso específico del tubérculo, calculado dividiendo el peso en aire entre la diferencia del peso en agua y el peso en aire, utilizando una balanza monoplato automática, de pesada máxima 2000 g y error 0,01g.

$$P.e. = \text{Peso en aire (g)} / (\text{Peso en aire (g)} - \text{Peso en agua (g)})$$

Se ha llevado a cabo un estudio descriptivo de los parámetros físicos peso y peso específico del tubérculo. Se efectuó un análisis exploratorio de los datos, comprobándose que los parámetros estudiados considerados como variables aleatorias se ajustaban a una distribución normal de probabilidad, obteniéndose intervalos de confianza para la media poblacional con un nivel de confianza del 99%:

$$\text{Peso en aire (g):} \quad (95,69 \leq \mu \leq 111,81)$$

$$\text{Peso específico (g/cm}^3\text{):} \quad (1,0721 \leq \mu \leq 1,0787)$$

Todos los ensayos realizados en este trabajo se han llevado a cabo con puré de patata natural elaborado a partir de tubérculos que, tomados al azar de la población presentaban pesos y pesos específicos comprendidos en estos intervalos.

3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los ensayos realizados en este trabajo se han llevado a cabo fundamentalmente en puré de patata natural. El puré de patata comercial únicamente se utilizó en el estudio del efecto de la temperatura y procesado en el comportamiento reológico del producto (Capítulo I), básicamente al objeto de que sirviera como control para poder comparar los resultados derivados de un puré de patata comercial y con especial aceptación por parte del consumidor español con aquellos obtenidos a partir de puré de patata natural objeto principal de este estudio.

Solamente en el estudio de la optimización de la operación de escaldado (Capítulo II) se realizaron ensayos sobre probetas cilíndricas directamente obtenidas a partir de los tejidos de los tubérculos de patata como se describe seguidamente.

3.2.1. Preparación de probetas cilíndricas

El proceso de preparación de las probetas cilíndricas consta de tres etapas:

1. Corte y eliminación mediante cortadora de los casquetes superior e inferior de cada tubérculo, obteniéndose una porción de la zona central de 40-50 mm, según dos planos aproximadamente perpendiculares al eje longitudinal del tubérculo y paralelos entre sí.
2. Obtención de cilindros de tejido a partir de dicha porción mediante sacabocados estándar de 12,7 mm de diámetro, operando perpendicularmente a sus planos de corte. Los especímenes fueron extraídos de la región central de cada tubérculo aproximadamente 10 mm por debajo de la piel de cada casquete para evitar las diferencias que existen entre el cortex y los tejidos internos debido al diferente tamaño y forma de sus células (Anzaldúa-Morales y col., 1992).
3. Corte de los cilindros a 10 mm de altura mediante una célula de diseño especial para el diámetro utilizado (Gil, 1991). La célula está provista de un tope fijo y otro móvil que se ajustan para obtener la altura requerida. Una cuchilla se desliza por una ranura perpendicularmente al canal donde se coloca el cilindro a cortar, garantizándose que las bases de las probetas sean normales a su eje y paralelas entre sí.

3.2.2. Procedimiento para la elaboración de puré de patata natural

El procedimiento de obtención del puré de patata natural fresco-convencional comprende dos etapas:

En la primera etapa (a), los tubérculos de patata de la variedad cv. *Kennebec*, se lavan, pelan y trocean.

El puré de patata se elabora (etapa b) en un procesador/mezclador de alimentos [Thermomix TM 21 (Vorwerk España, M.S.L., S.C., Madrid, España)], a partir de tubérculos de patata (en concentración de 607,7 g kg⁻¹), leche semidesnatada (contenido en grasa 15,5 g kg⁻¹) esterilizada en botella (en concentración de 230,8 g kg⁻¹), agua (en

concentración de 153,8 g kg⁻¹), sal (NaCl, concentración 7,7 g kg⁻¹). Consecutivamente, la cocción de los constituyentes se efectúa en dos fases. Todos los ingredientes se cuecen a 100 °C durante 20 min (velocidad de paleta: 100 rpm), y a continuación, se determina la cantidad de líquido que se evapora mediante pesada de los ingredientes antes y después de la cocción, remplazándose por la correspondiente cantidad de agua hirviendo. Inmediatamente, de nuevo los ingredientes se cuecen a 100 °C durante 5 min. Finalmente, el puré así obtenido se tritura durante 40 s (velocidad rápida de paleta: 2000 rpm) y se homogeneiza por tamizado (diámetro de 1.5 mm).

Todos los estudios constitutivos de este trabajo, se realizan paralelamente en puré de patata natural, tanto fresco como congelado y descongelado.

Por lo tanto, el procedimiento para la elaboración de puré de patata natural congelado/descongelado, se basa en el procedimiento de elaboración del puré de patata natural fresco (etapas a y b), que seguidamente se completa con la siguiente serie o conjunto de etapas:

- c) congelación hasta -24 °C, realizada preferentemente mediante convección forzada de vapores de nitrógeno líquido;
- d) envasado bajo ligero vacío;
- e) conservación al estado congelado a temperatura no superior a -24 °C; y
- f) descongelación y calentamiento en microondas

Para ello, una vez elaborado el puré de patata fresco se coloca en bandejas planas especiales para congelación y microondas (capacidad aproximada 650 g) y se congela (etapa c) hasta que el centro térmico del producto alcanza -24 °C. El puré de patata congelado se envasa (etapa d) consecutivamente bajo ligero vacío (-0.05 MPa) en bolsas rectangulares (300 × 200 mm²) flexibles de polietileno (Cryovac BB4L, Barcelona) utilizando una envasadora Multivac (Sepp Haggenmüller KG, Wolfertschwend, Germany) y se conserva (etapa e) al estado congelado en un arcón congelador Liebherr (mod. GTP 26 1103) a temperatura de -24 °C durante un periodo aproximado de 1 mes hasta su ensayo. La descongelación y calentamiento del puré de patata natural se efectúa en un horno microondas doméstico Samsung M1712N (Samsung Electronics S.A., Madrid, España). Más detalles de las diferentes condiciones que se han utilizado

para realizar estas últimas etapas, inherentes al proceso de congelación del puré de patata, se reflejan en los correspondientes apartados sucesivos.

En el caso del **estudio del efecto del escaldado previo** en la calidad del puré de patata natural, la patata se adicionó en la misma concentración ($607,7 \text{ g kg}^{-1}$), si bien en forma de especímenes cilíndricos obtenidos como se indica previamente y sometidos preliminarmente a diferentes escaldados bajo las condiciones que se señalan en el correspondiente apartado.

En los estudios en los que la congelación no se realiza mediante convección forzada de vapores de nitrógeno líquido, el envasado de las muestras se efectúa tal y como se ha descrito, aunque anteriormente a la congelación de los productos. La dimensión de la bolsa utilizada permite minimizar posibles diferencias en las velocidades de congelación y descongelación alcanzadas entre la superficie y el interior del puré de patata dentro del envase. El envasado a vacío del puré de patata garantiza la obtención de un producto estabilizado que se puede conservar al estado congelado durante más de 1 mes sin alteraciones apreciables de su calidad.

En los trabajos referentes al **estudio del efecto de la adición de crioprotectores**, tanto individualmente como en sus mezclas, en la estabilización del puré de patata natural, la etapa b) del procedimiento de elaboración se completa con la adición de un crioprotector o de una mezcla de crioprotectores en las concentraciones individuales que se señalan a continuación en el apartado 3.3 de esta sección.

3.2.3. Procedimiento para la elaboración de puré de patata comercial

El puré de patata comercial (Maggi) fresco se preparó a partir de copos de patata deshidratados, mantequilla, leche, agua y sal siguiendo las proporciones e instrucciones que se indican en el envase. El procedimiento para la elaboración de puré de patata comercial congelado/descongelado, se completa con su congelación hasta $-24 \text{ }^{\circ}\text{C}$, realizada mediante tres métodos a diferentes velocidades de congelación, envasado bajo ligero vacío, conservación al estado congelado a temperatura no superior a $-24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y descongelación mediante dos métodos a diferente velocidad de descongelación, tal y como se indica consecutivamente.

3.3. CRIOPROTECTORES

Los crioprotectores utilizados en los correspondientes estudios sobre el efecto de su adición al puré de patata en diferentes parámetros fueron:

- Dos tipos de pectina: pectina amidada de bajo metoxilo (GENU pectin type LM-104 A; la pectina fue metilada hasta un grado (DM) del 27% y además un 20% de los residuos fue amidado (DA = 20%)) y pectina de alto metoxilo (GENU pectin 150 USA-SAG type A medium rapid set; grado de metilación de la pectina del 68%),
- Dos tipos de carragenatos: kappa-carragenato (GENULACTA carrageenan type LP-60) e iota-carragenato (GENUGEL carrageenan type CJ),
- Goma Xantana (Keltrol F [E]),
- Concentrado de suero proteico microparticulado (53% protein, SIMPLESSE 100 [E])
- Caseinato sódico (EM-6)

Todos los biopolímeros fueron donados por Premium Ingredientes, S.L. (Girona, España) excepto el caseinato sódico que fue suministrado por Manuel Riesgo, S.A. (Madrid, España). Todos ellos fueron almacenados en lugar fresco y seco a temperatura ambiente. Al comienzo de este trabajo se desarrollaron diversos experimentos para determinar la máxima cantidad aceptable de cada crioprotector que podía ser añadida al puré de patata. Dado que el producto resultante, tiene que ser aceptable por los consumidores, esta valoración fue hecha por catadores entrenados en base a su sabor y viscosidad, aunque también se consideró el color. Sobre esta base, un tanto empírica, se establecieron las siguientes concentraciones aceptables de hidrocoloides y proteínas utilizadas, expresadas en la tabla 1.

La cantidad apropiada de cada ingrediente se añadió al agua y/o a la leche en forma de polvo seco y se diluyó bajo ligero calentamiento y agitación magnética durante diferentes tiempos hasta que su dilución fue completa. Seguidamente, se incorporó al resto de los ingredientes.

Nomenclatura de las muestras	Descripción y concentración de biopolímero (g kg⁻¹)
F	Puré de patata fresco sin biopolímeros añadidos
F/T	Puré de patata congelado/descongelado sin biopolímeros añadidos
F-ALM1.5, F-ALM3, F-ALM5 y F-ALM8	Puré de patata fresco con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de pectina amidada de bajo metoxilo (ALM)
F/T-ALM1.5, F/T-ALM3, F/T-ALM5 y F/T-ALM8	Puré de patata congelado/descongelado con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de pectina amidada de bajo metoxilo (ALM)
F-HM1.5, F-HM3, F-HM5 y F-HM8	Puré de patata fresco con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de pectina de alto metoxilo (HM)
F/T-HM1.5, F/T-HM3, F/T-HM5 y F/T-HM8	Puré de patata congelado/descongelado con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de pectina de alto metoxilo (HM)
F-κ-C1.5, F-κ-C3, F-κ-C5 y F-κ-C8	Puré de patata fresco con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de kappa-carragenato (κ-C)
F/T-κ-C1.5, F/T-κ-C3, F/T-κ-C5 y F/T-κ-C8	Puré de patata congelado/descongelado con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de kappa-carragenato (κ-C)
F-ι-C1.5, F-ι-C3, F-ι-C5 y F-ι-C8	Puré de patata fresco con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de iota-carragenato (ι-C)
F/T-ι-C1.5, F/T-ι-C3, F/T-ι-C5 y F/T-ι-C8	Puré de patata congelado/descongelado con 1.5, 3, 5 y 8 gkg⁻¹ de iota-carragenato (ι-C)
F-XG0.5, F-XG1.5, F-XG2.5 y F-XG5	Puré de patata fresco con 0.5, 1.5, 2.5 y 5 gkg⁻¹ de goma xantana (XG)
F/T-XG0.5, F/T-XG1.5, F/T-XG2.5 y F/T-XG5	Puré de patata congelado/descongelado con 0.5, 1.5, 2.5 y 5 gkg⁻¹ de goma xantana (XG)
F-WP1.5, F-WP5, F-WP15 y F-WP25	Puré de patata fresco con 1.5, 5, 15 y 25 gkg⁻¹ de proteína del lactosuero (WP)
F/T-WP1.5, F/T-WP5, F/T-WP15 y F/T-WP25	Puré de patata congelado/descongelado con 1.5, 5, 15 y 25 gkg⁻¹ de proteína del lactosuero (WP)
F-SC2.5, F-SC5, F-SC7.5 y F-SC10	Puré de patata fresco con 2.5, 5, 7.5 y 10 gkg⁻¹ de caseinato sódico (SC)
F/T-SC2.5, F/T-SC5, F/T-SC7.5 y F/T-SC10	Puré de patata congelado/descongelado con 2.5, 5, 7.5 y 10 gkg⁻¹ de caseinato sódico (SC)

Tabla 1: Nomenclatura y concentraciones de los biopolímeros utilizados

3.4. OPERACIÓN DE ESCALDADO A BAJA TEMPERATURA/LARGO TIEMPO

En el estudio de optimización del escaldado a baja temperatura-largo tiempo dirigido a incrementar la firmeza en tejidos de patata (Capítulo II.1) se utilizó un baño Hetofrig CB60VS con agitador, capaz de operar en un intervalo de temperatura de tratamiento de -30 a +110 °C. Su capacidad máxima es de 60 litros y lleva incorporado un termostato analógico, Mod. AT, que permite preseleccionar la temperatura del medio entre -30 y +110 °C con una estabilidad de ±0.01 °C. La velocidad de agitación y la longitud de recorrido del brazo agitador pueden ajustarse entre 30 y 200 rpm y 10-50 mm, respectivamente, lo que permite obtener el grado de agitación deseada, utilizándose en todas las combinaciones experimentales una proporción constante peso de producto/volumen de agua de 1/20.

El calentamiento se efectuó previamente a 60, 70 y 80 °C durante tiempos comprendidos entre 5 y 80 min. Basándose en los resultados de estos estudios

preliminares, para la optimización del escaldado a baja temperatura-largo tiempo, el escaldado se realizó en las combinaciones de temperaturas entre (55-65 °C) y tiempos entre (40-80 min) establecidas por un diseño central compuesto rotatable. Las combinaciones ensayadas de los niveles de temperatura y tiempo de escaldado, reales y codificadas, se muestran en la tabla 4 del Capítulo II.1, y se realizaron en orden aleatorio. Los intervalos entre niveles se seleccionaron de acuerdo con los resultados de los estudios anteriores, fijándose en 5 °C para la temperatura y en 20 min para el tiempo.

A su vez, en el estudio del efecto del escaldado a baja temperatura-largo tiempo en la calidad del puré de patata natural (Capítulo II.2), el escaldado a baja temperatura-largo tiempo se realizó en las combinaciones de temperaturas entre (60-70 °C) y tiempos entre (20-40 min) establecidas igualmente por un diseño central compuesto rotatable. Las combinaciones ensayadas de los niveles de temperatura y tiempo de escaldado, reales y codificadas, se muestran en la tabla 1 del Capítulo II.2, y se realizaron en orden aleatorio. En este caso, los intervalos entre niveles se seleccionaron de acuerdo con los resultados del estudio de optimización del escaldado a baja temperatura-largo tiempo dirigido a incrementar la firmeza en patata, fijándose en 5 °C para la temperatura y en 10 min para el tiempo.

Una vez que el agua alcanzaba la temperatura deseada de tratamiento, se introducían las probetas cilíndricas de patata en el baño indicado distribuidas en cestillas, comenzando a contabilizarse el tiempo de tratamiento en ese mismo instante. En todas las combinaciones de temperatura y tiempo utilizadas se registraron los datos de temperatura del agua y centro térmico del producto a lo largo del tratamiento mediante termopares tipo T (NiCr/NiAl; -200 °C a +1000 °C), utilizando un sistema de hardware y software desarrollado para tal fin (Rico y col., 1995). El software está desarrollado en entorno Windows con el paquete LabWindows/CVI (National Instruments, España S.L., Madrid, España) y permite obtener información acerca de las especificaciones de cada tratamiento, la adquisición de los datos, su presentación en tiempo real, el almacenamiento y análisis de los mismos y de las curvas de temperatura y tiempo obtenidas, y la obtención de la velocidad de tratamiento entre dos temperaturas o tiempos deseados. Después de tratado el producto, se introducía en otro baño de agua fría durante 10 min hasta alcanzar 20 °C en todo el tejido.

En el estudio de optimización del escaldado a baja temperatura-largo tiempo orientado a incrementar la firmeza en patata (Capítulo II.1), tras el enfriamiento de los

especímenes posterior a los escaldados efectuados bajo las diferentes condiciones de temperatura y tiempo experimentadas, las probetas tratadas se dividieron en tres lotes. Las probetas integrantes del primer lote fueron inmediatamente ensayadas mecánicamente y utilizadas para la determinación de la actividad de la enzima pectinmetilesterasa (PME), siguiendo para ello el procedimiento descrito en el apartado 3.17. de esta sección de Materiales y Métodos; el segundo lote de probetas se coció a 100 ° C durante 20 min en el mismo procesador/mezclador de alimentos (Thermomix TM 21) utilizado para la preparación del puré de patata, y tras un nuevo enfriamiento en agua fría posterior a la cocción se realizaron los ensayos de compresión sobre las mismas; finalmente, el tercer lote de probetas se congeló mediante convección forzada con vapores de nitrógeno líquido a -60 °C, se conservó al estado congelado a -24 ° C durante una semana y se coció en agua hirviendo durante 20 min de forma análoga a como se efectuó con las probetas constitutivas del segundo lote, y tras el segundo enfriamiento subsiguiente a la cocción se realizaron similarmente los ensayos de compresión.

En el estudio del efecto del escaldado en la calidad del puré de patata natural (Capítulo II.2), tras el enfriamiento de los especímenes posterior a los escaldados efectuados bajo las diferentes condiciones de temperatura y tiempo ensayadas, se procedía a elaborar los correspondientes purés de patata naturales siguiendo el protocolo explicado para ello (punto 3.2.1. y 3.2.2.), pero con la particularidad de que la patata se añadía en forma de especímenes cilíndricos.

3.5. PROCEDIMIENTOS DE CONGELACIÓN

La congelación de las diferentes muestras de puré de patata natural y comercial ensayadas a lo largo de este estudio, se efectuó mediante cuatro métodos diferentes seleccionados en función de los efectos a estudiar, si bien se realiza y recomienda preferentemente la congelación del puré de patata mediante convección forzada de vapores de nitrógeno líquido a -60 °C, como se describe seguidamente.

La **congelación criogénica** se realizó en una cámara programable Instron (Mod. 3119-05, capaz de operar en un intervalo de temperaturas de -70 °C a +250 °C). Las temperaturas inferiores a la ambiental se obtienen mediante un sistema de inyección de nitrógeno líquido con un equipo de control asociado que regula la entrada de nitrógeno según la temperatura deseada del aire o del producto. Las bandejas con el producto se colocan en un soporte con baldas de rejilla de acero inoxidable a tres alturas diferentes, a

fin de obtener una transmisión de calor homogénea y análoga para todas las unidades experimentales. La congelación se realiza mediante convección forzada de vapores de nitrógeno líquido a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ que es inyectado (próximo al ventilador para garantizar una distribución uniforme) en el interior del recinto de la cámara mediante un conjunto formado por una boquilla de inyección especial y una válvula solenoide, considerándose que el puré estaba perfectamente congelado cuando alcanzaba $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ en su centro térmico, y obteniéndose una velocidad de congelación de $1,00 \pm 0,10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Esta velocidad de congelación lleva implícito el tiempo transcurrido desde que se pone la cámara en funcionamiento hasta que se alcanzaba la temperatura de régimen ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), aproximadamente 7,5 minutos, por lo que si se obviase se obtendría una velocidad superior.

En el estudio del efecto de la temperatura de la muestra y del procesado en la calidad del puré de patata (Capítulo I.1, I.2 y I.3), la congelación se realizó en un arcón de ultracongelación Hetofrig tipo CL 410 (Heto Lab Equipment A/S, Allerød, Denmark) operando con aire circulado por gravedad a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, considerándose que el puré estaba perfectamente congelado cuando alcanzaba $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en su centro térmico, obteniéndose una velocidad de congelación de $1,09 \pm 0,10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Puntualmente, en el estudio del efecto de la velocidad de congelación en la calidad del puré de patata (Capítulo I.4), las muestras de puré se congelaron a tres temperaturas diferentes (-80 , -40 y $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$), considerándose que el producto estaba perfectamente congelado cuando alcanzaba $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en su centro térmico, obteniéndose velocidades de congelación de $1,09$, $0,54$ y $0,25\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivamente.

La **velocidad de congelación más rápida** ($1,09 \pm 0,10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) se obtuvo congelando las muestras de puré en el arcón de ultracongelación Hetofrig (CL 410) mencionado anteriormente, operando con aire circulado por gravedad a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La **velocidad de congelación intermedia** ($0,54 \pm 0,04\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) se alcanzó congelando los purés en un túnel de congelación (model 0-6373, Frigoscandia, Helsingborg, Sweden,) mediante convección forzada de aire a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La **velocidad de congelación más lenta** ($0,24 \pm 0,08\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) se obtuvo congelando las muestras de puré en un congelador doméstico, operando con aire circulado por gravedad a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En los cuatro métodos de congelación utilizados, se registraron los datos de temperatura del aire y centro térmico del producto a lo largo del proceso de congelación

mediante termopares tipo T (NiCr/NiAl; -200 °C a +1000 °C), utilizando un sistema de hardware y software MMS3000 (Mod. T4, Commtest Instruments, New Zealand), considerando como tiempo de congelación el que se tardaba en alcanzar -18 °C en el centro térmico. La temperatura del producto fue medida situando el termopar en el centro térmico del paquete. El software permite la adquisición y almacenamiento de datos a tiempo real y, por lo tanto, la obtención de la velocidad de tratamiento entre dos temperaturas o tiempos deseados.

La duración del proceso de congelación depende de la velocidad de congelación ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$). En este estudio la velocidad de congelación para los diferentes procedimientos efectuados se ha calculado como la diferencia entre la temperatura inicial y la final dividida por el tiempo de congelación, siendo este último definido como el tiempo transcurrido desde el comienzo de la etapa de precongelación hasta el momento en que la temperatura final deseada ha sido alcanzada en el centro térmico del producto (IIR, 2006).

Una vez congelados, en todos los casos los purés de patata se almacenaron en un arcón congelador Liebherr (mod. GTP 26 1103) a -24 °C, donde permanecieron siete días, un mes, o incluso un año, antes de ser descongeladas, en función del efecto a estudiar.

3.6. CONSERVACIÓN AL ESTADO CONGELADO

Para estudiar el efecto de la conservación al estado congelado en la calidad del puré natural y comercial (Capítulo I.4), el puré de patata recién elaborado se congeló en un túnel Frigoscandia mediante convección forzada de aire a -40 °C y se conservó en un arcón congelador Liebherr (mod. GTP 26 1103) a -24 °C durante un máximo de doce meses. En este caso, el puré de patata se descongeló lentamente como se describe a continuación.

3.7. PROCEDIMIENTOS DE DESCONGELACIÓN

La descongelación de las diferentes muestras de puré de patata natural y comercial ensayadas se llevó a cabo mediante dos métodos diferentes escogidos en función de los efectos a estudiar, si bien comúnmente se realiza la descongelación en

horno microondas. Se asume que los dos procedimientos de descongelación utilizados pueden relacionarse con la obtención de una velocidad de descongelación rápida (microondas) y lenta (aire a 4 °C), respectivamente.

La **descongelación por microondas** se realiza en un horno microondas Samsung M1712N (Samsung Electronics S.A., Madrid, España) utilizando una potencia de 600 W, donde se coloca en el centro del plato giratorio desprovisto del envase y se irradia durante 20 min. Inicialmente el puré se calienta durante 15 min y se retira del horno para removerlo cuidadosamente durante 1 min con el fin de lograr una distribución uniforme de la temperatura en el producto. Inmediatamente se completa el calentamiento durante un tiempo adicional de 5 min. Una vez descongelado el puré, se toma la parte intermedia más abundante, desechando los laterales, una pequeña capa superficial y otra en el fondo de la cubeta y se mide la temperatura del centro térmico del producto mediante un termopar tipo T.

La **descongelación lenta** del puré de patata se realiza manteniendo la unidad experimental durante toda la noche en un refrigerador doméstico (Whirpool Iberia, Barcelona, España) a 4 °C, temperatura usual de régimen en la refrigeración doméstica. Una vez descongelado el puré de patata, se calienta colocándolo en un baño Hetofrig CB60VS manteniéndose a la temperatura correspondiente hasta su ensayo.

3.8. CALENTAMIENTO Y CONTROL DE TEMPERATURA DE LAS MUESTRAS

El puré de patata fresco y descongelado en horno microondas o en aire, se ajusta y/o mantiene o se calienta, o enfría, hasta la temperatura de ensayo en un baño Hetofrig CB60VS utilizándose en todas las combinaciones experimentales una proporción constante peso de producto/volumen de agua de 1/20. La temperatura del agua y centro térmico del producto se monitoriza en todos los casos mediante el uso de termopares tipo T (NiCr/NiAl; -200 °C a +1000 °C), utilizándose el sistema de hardware y software desarrollado para tal fin (Rico y col., 1995) como se ha descrito previamente con más detalle.

En el estudio del efecto de la temperatura de la muestra y del procesado en la calidad del puré de patata (Capítulo I.1, I.2 y I.3), se evaluó el comportamiento reológico de las muestras en un intervalo de temperatura de 25 a 65 °C.

En el resto de los estudios, la temperatura de ensayo seleccionada fue 55 °C, en vista de que los resultados obtenidos del estudio del efecto de la temperatura muestran que ésta es la temperatura preferida para el consumo de puré de patata.

3.9. MÉTODOS OBJETIVOS DE EVALUACIÓN DE LA TEXTURA

El equipo utilizado para medir objetivamente la textura del puré de patata es un Texturometro TA.HDi (Stable Micro Systems Ltd, Godalming, UK) con el programa Texture Expert para Windows™ (version 2. 61), utilizando para ello una célula de carga de 250 N. Durante los ensayos, el control de la temperatura del puré de patata (+55 °C) se efectuó introduciendo la muestra a ensayar en una mini cámara (Peltier cabinet) con un sistema de control de temperatura Peltier plate controller (XT/PC) unido a un intercambiador de calor independiente y a una unidad de control (PID).

En el caso del ensayo de compresión uniaxial, realizado sobre tejido de patata (en forma de muestras cilíndricas), los especímenes se atemperan y se ensayan a 20 °C.

3.9.1. Ensayo de Perfil de Textura Instrumental (TPA)

Para los análisis de perfil de textura se utilizó un émbolo plano de aluminio de 35 mm de diámetro (SMS P/35) que penetra en un vaso de acero inoxidable de 60 mm de diámetro conteniendo 50±1 g de puré de patata. Seleccionamos las siguientes condiciones experimentales para cada ensayo TPA: velocidad de deformación (180 mm min⁻¹), nivel de compresión (33.3%) y un periodo de reposo de 5 s entre ciclos.

Se efectuaron 4 repeticiones para cada unidad experimental ensayada y los resultados fueron expresados como media para cada tratamiento. De la curva generada de dicho test, de acuerdo con el programa de User Guide (Texture Expert for Windows. Version 1.0, Stable Micro Systems, Surrey, England) los parámetros texturales son automáticamente calculados por el software de la siguiente manera:

- **Consistencia** (N), es la fuerza máxima en el primer ciclo de compresión. Es dada como el primer pico de fuerza si solo se encuentran dos picos o el segundo pico si hubiera tres picos en la curva TPA.

- ***Adhesividad*** (N s), es el área negativa después de la primera compresión y representa el trabajo negativo necesario para retornar el émbolo cilíndrico desde el final de la primera compresión a su posición inicial.
- ***Elasticidad*** (adimensional), es la altura recuperada por la muestra durante el tiempo transcurrido entre el final de la primera compresión y el comienzo de la segunda. Los valores se obtienen directamente de las curvas fuerza-tiempo.
- ***Cohesividad*** (adimensional), es calculada como el ratio de las áreas positivas de la primera y segunda compresión.
- ***Pastosidad*** (N), es el producto de la consistencia y cohesividad.



ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA

3.9.2. Ensayo de Firmeza / Penetración Cónica

Para el desarrollo de este ensayo, se utilizó una sonda cónica de 45 ° (P/45 C) que penetra en una base hueca también cónica donde se introducen $7 \pm 0,1$ g de puré de patata. Los ensayos se realizaron a una velocidad de deformación de 180 mm min^{-1} . Las medidas se repitieron 4 veces y los resultados fueron expresados como media para cada tratamiento. De cada curva fuerza-tiempo se obtiene la fuerza máxima a la penetración (N), área bajo la curva fuerza vs. tiempo (N s), fuerza máxima a la penetración por gramo de producto (N g^{-1}), área bajo la curva fuerza vs. tiempo por volumen desplazado (N s mm^{-3}), fuerza media de penetración (N).



PENETRACIÓN CÓNICA

3.9.3. Ensayo de compresión uniaxial

En este ensayo, al igual que en el ensayo de perfil de textura se utilizó un émbolo plano de aluminio de 35 mm de diámetro (SMS P/35). El ensayo de compresión se realizó hasta la rotura del tejido, a una velocidad de deformación de 50 mm min⁻¹ (Canet y col., 2001). Se llevaron a cabo 10 medidas para cada unidad experimental y los resultados se expresaron como media.

De las curvas fuerza-deformación generadas para cada muestra y series de ensayos se calculan los siguientes parámetros:

- **Fuerza máxima de rotura F_c :** es el punto de la curva fuerza-deformación creciente donde se produce la rotura del material. Después de este punto la fuerza decrece de forma brusca. El punto de rotura se observa perfectamente en el producto ensayado como una rotura de la macroestructura. Estos valores se obtienen directamente de las curvas, expresándose en Newtons (N).

- **Tensión de ingeniería σ_u (kPa):**

$$\sigma_u = F / A_0 \quad \text{donde } A_0 \text{ es el área inicial del espécimen}$$

- **Tensión real o tensión corregida σ_c (kPa):**

$$\sigma_c = F / A_t \quad \text{donde } A_t \text{ es el área del espécimen deformado a un tiempo } t \text{ de iniciado el ensayo}$$

- **Deformación aparente ó deformación de Cauchy ϵ_c (mm/mm):**

$$\epsilon_c = \Delta h / h_0$$

donde Δh es la deformación lineal, es decir el aumento o disminución absolutos de la altura inicial del espécimen h_0 en la dirección de la fuerza aplicada. Cuando la deformación es pequeña, puede suponerse que el área del espécimen permanece constante, sin embargo cuando la deformación es grande, el área de aplicación de la fuerza no permanece constante, por lo que la deformación debe expresarse como una función del tiempo.

Para la mayoría de las aplicaciones alimentarias es válida la expresión de la **deformación real definida por Hencky ó deformación de Hencky** ϵ_h (mm/mm):

$$\epsilon_h = \text{Ln} (h_t/h_0) = \text{Ln} (h_0+\Delta h/h_0) = \text{Ln} (1 + \epsilon_c)$$

Mientras la deformación aparente varía entre 0 y 1, la deformación real lo hace entre 0 e ∞ . Las curvas fuerza-desplazamiento experimentales pueden transformarse en curvas de tensión-deformación verdaderas con lo que el tipo de información obtenida recobra carácter reológico.

- ***Tensión de rotura aparente:***

$$\sigma_u = F_c / \text{Área de contacto}$$

- ***Punto de rotura:***

$$\sigma_c = F_t/A_t = F_t/A_0 \cdot h_t/h_0 = F_t/A_0 \cdot (1 + \epsilon_c) = \sigma_u (1 + \epsilon_c)$$

- ***Módulo de deformabilidad o módulo aparente de elasticidad E:*** es el valor de la tangente a la curva en la región linealmente elástica de la curva fuerza-deformación. Al tratarse de un material biológico la relación fuerza/deformación no es perfectamente lineal, por lo que se ha determinado en todos los casos la fuerza F_E y la deformación correspondiente Δh , en un punto de la zona lineal de la curva, localizado a un nivel de las dos terceras partes del punto de fuerza máxima de rotura. Conocida el área de la sección transversal de la probeta A (πr^2), se determina el módulo aparente de elasticidad como la relación entre la tensión y la deformación unitaria, siendo los resultados expresados en kPa:

$$E = (F/A) / (\Delta h/h)$$

No puede identificarse con el módulo de elasticidad o módulo de Young, ni debe tratarse como una propiedad absoluta del material en estudio. Es un parámetro muy conveniente para evaluar la firmeza de los materiales pero debe tenerse en cuenta que el

módulo de deformabilidad resulta un valor comparativo y limitado a las condiciones experimentales en que se obtenga.

Otro parámetro empírico que se obtiene en este ensayo de gran utilidad en relación con la textura de los alimentos, es:

- **Trabajo de fractura W_f** : representa el área bajo la curva fuerza-deformación hasta el punto de rotura. Los valores de este parámetro se obtienen directamente de las curvas, expresándose por unidad de volumen (kJ/m^3).

Como anexo I, las figuras 1, 2 y 3 muestran ejemplos de las curvas y tablas de resultados obtenidos del ensayo TPA, del ensayo de penetración cónica y del ensayo de compresión respectivamente, realizado en una de las unidades experimentales estudiadas.

3.10. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Los ensayos reológicos se llevaron a cabo en un reómetro Bohlin CVR 50 (Bohlin Instruments Ltd, Cirencester, Gloucestershire, UK) a esfuerzo controlado. De forma general se utiliza como sistema de medida la geometría de platos paralelos lisa (PP40, Φ 40 mm) con un espesor de muestra de 2 mm y una trampa de solvente para minimizar las pérdidas de agua durante el tiempo de medición.

En todos los casos, y tras la colocación del puré en la geometría de ensayo, se permitió que las muestras relajaran durante 5 minutos previamente a realizar las medidas reológicas. Este tiempo de equilibrio o reposo se estima conveniente al objeto de que se produzca una recuperación de la estructura original de la muestra, la cual puede verse afectada por la colocación de la misma en el sistema de medida. Se evitaron tiempos de equilibrio mayores, con el fin de prevenir la posible evaporación de componentes de la muestra durante las medidas efectuadas a temperatura elevada.

El control de la temperatura de la muestra en el reómetro se llevó a cabo con dos unidades diferentes. La primera unidad es un sistema “Peltier Plate” que trabaja en un intervalo de temperaturas variable entre -40 y $+180$ °C, y que es muy adecuada para su utilización con la geometría de medida de platos paralelos. La segunda unidad es un sistema CVR de camisa de agua que trabaja en un intervalo de temperaturas dependiente de la unidad recirculación Bohlin Instrument asociada, y presenta la ventaja

de que puede ser utilizada con todas las geometrías de medida (cono/plato, platos paralelos, cilindros concéntricos y hélice). Concretamente, la unidad de regulación TCU KTB30 permite abarcar un intervalo de temperaturas variable entre - 10 y +105 °C.

3.10.1. ENSAYOS REOLÓGICOS DINÁMICOS OSCILATORIOS

Se realizan aplicando un esfuerzo de cizalla que se hace variar sinusoidalmente a lo largo del tiempo. Entre sus ventajas hay que destacar que trabajan en el dominio de viscoelasticidad lineal y que se trata de técnicas no destructivas, es decir, las medidas se realizan sin ocasionar daño estructural a la muestra, por lo que los parámetros reológicos dinámicos pueden relacionarse con la estructura molecular de la misma (Álvarez y Canet, 1999b, 2001a, b).

Desde estos ensayos oscilatorios es posible obtener una serie de parámetros o funciones viscoelásticas dinámicas para la caracterización del comportamiento viscoelástico de los productos objeto de estudio, en este caso, del puré de patata:

***G'*: Módulo elástico o de almacenamiento. Índice del componente elástico. Es directamente proporcional a la energía almacenada por el material en un ciclo de deformación.**

***G''*: Módulo viscoso o de pérdida. Índice del comportamiento viscoso. Es directamente proporcional a la energía disipada por el material en un ciclo de deformación.**

***G**: Módulo complejo. Representa la resistencia total de una sustancia frente a la deformación aplicada. Es definido como:**

$$G^* = G' + iG''$$

***δ*: Ángulo de desfase. Índice de la viscoelasticidad. Nos da una primera idea de la naturaleza reológica del material ya que mientras en los sólidos elásticos el desfase es muy próximo a cero, en los líquidos newtonianos el desfase es 90°. Los materiales viscoelásticos poseen un desfase intermedio. A tenor de lo expresado anteriormente, un material elástico poseerá un elevado módulo elástico y un pequeño módulo viscoso ya que δ se aproximará a cero. Cuanto mayor sea el carácter viscoso del material, el desfase δ aumentará y el módulo viscoso irá aumentando en detrimento del módulo elástico.**

La tangente del ángulo de desfase, denominada ***tangente de pérdidas***, es una función viscoelástica dinámica generalmente dependiente de la frecuencia, que indica la razón entre la componente viscosa y elástica presentada por el material:

$$\tan \delta = G''/G'$$

Así, el valor 1 de la $\tan \delta$ indica que el material responde con componentes viscosa y elástica del mismo valor. Un $\delta = 45^\circ$ significa que no se da una preponderancia de la componente elástica sobre la viscosa ni viceversa. Un material viscoelástico muestra un comportamiento intermedio entre el elástico y el viscoso puros, de aquí que la onda del esfuerzo de cizalla presente un ángulo de desfase respecto a la onda de la deformación comprendido entre 0° y 90° .

η^* : Viscosidad Compleja. Alternativamente al módulo complejo G^* , puede definirse la viscosidad compleja η^* , la cual describe la resistencia total de un material a la cizalla dinámica.

$$\eta^* = G^*/\omega$$

Básicamente, se aplicaron los dos tipos de ensayos dinámicos descritos a continuación:

3.10.1.1. Barrido de esfuerzo de cizalla

Este ensayo se realiza específicamente para determinar la extensión del dominio viscoelástico lineal a una frecuencia dada, intermedia del intervalo de frecuencias disponible experimentalmente, aumentando progresivamente la amplitud de la onda de esfuerzo de cizalla. A medida que esta última aumenta, la respuesta del sistema se caracteriza por la constancia de las funciones viscoelásticas dinámicas hasta que se alcanza una amplitud del esfuerzo de cizalla crítica, a partir de la cual G' y G'' comienzan a disminuir siendo más importante la caída de G' que la de G'' , por lo que la salida del dominio viscoelástico lineal se corresponde con un aumento de la tangente de pérdidas.

El límite del dominio viscoelástico lineal, es decir, el intervalo máximo de esfuerzos de cizalla en el que se cumple la condición de que tanto la componente elástica de la respuesta (G') como la viscosa (G'') son independientes respectivamente de la amplitud de la onda del esfuerzo de cizalla, se determinó para cada muestra con un barrido de esfuerzos de cizalla a una frecuencia de 1 rad.s^{-1} .

Un análisis más fiable de la extensión del dominio viscoelástico lineal requiere que el tipo de ensayo anterior se repita a frecuencias fijadas inferiores y superiores a la usualmente escogida (1 rad.s^{-1}). Por esta razón, se investigó el efecto de tres frecuencias distintas, 0,1, 1, y 10 rad.s^{-1} en la extensión del dominio de viscoelasticidad lineal, no apreciándose diferencias notables en las amplitudes del esfuerzo de cizalla críticas obtenidas con las tres frecuencias.

Este ensayo permite, por lo tanto, seleccionar la amplitud de la onda del esfuerzo de cizalla a la que se estudia la influencia de la frecuencia, como se describe seguidamente, garantizando la no destrucción irreversible de la estructura del puré de patata en el intervalo de frecuencias seleccionado.

Asimismo, este ensayo se utilizó para la determinación del umbral de fluencia dinámico en el estudio de la comparación de diferentes métodos para determinar el umbral de fluencia en puré de patata (Capítulo I.2) (Yoshimura y col. 1987; Qiu y Rao, 1988; Steffe, 1992a).

3.10.1.2. Barrido de frecuencia

Una vez seleccionada la amplitud de la onda del esfuerzo de cizalla a la que se va a estudiar la influencia de la frecuencia en cada muestra, se procede a la caracterización viscoelástica lineal de la misma mediante espectros mecánicos, lo que implica conocer la dependencia de la funciones viscoelásticas dinámicas, por ejemplo G' y G'' , respecto a la frecuencia en un intervalo de frecuencias lo más amplio posible. En este estudio, la caracterización viscoelástica lineal se realizó en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad.s^{-1} . Se obtuvieron tres espectros mecánicos para cada muestra, y todas las medidas reológicas se llevaron a cabo por duplicado en cada combinación experimental.

Adicionalmente, se representan las funciones reológicas dinámicas del puré de patata (G' y G'') usando un modelo matemático simple del tipo ley potencial (Ahmed y Ramaswamy 2006a, b). Para ello, se obtienen regresiones lineales del $\ln(G')$ y $\ln(G'')$

frente al $\ln(\omega)$, estimándose las magnitudes de las pendientes y ordenadas en el origen para cada componente viscoelástica a partir de las ecuaciones:

$$G' = K'(\omega)^{n'}$$
$$G'' = K''(\omega)^{n''}$$

donde n' , $\ln(K')$, n'' y $\ln(K'')$ son los coeficientes de las regresiones que relacionan G' y G'' con la frecuencia.

3.10.2. ENSAYOS REOLÓGICOS EN ESTADO ESTACIONARIO

Se utilizan para caracterizar el comportamiento de flujo de los distintos purés objeto de estudio, así como para obtener el umbral de fluencia de aquellos productos que presenten esta característica a partir de diferentes métodos.

3.10.2.1. Caracterización del comportamiento de flujo independiente del tiempo

Se obtienen las curvas de flujo (dependencia funcional entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla) de los diferentes purés a velocidades de cizalla entre 0,1 y 100 s^{-1} , dado que es el intervalo más relevante en los estudios de textura de los alimentos (Bistany y Kokini, 1983). Los valores de viscosidad tomados en la curva ascendente viscosidad/velocidad de cizalla a una velocidad de cizalla de 50 s^{-1} son considerados como la viscosidad aparente de las muestras, ya que este valor representaría la viscosidad aproximada sentida en la boca (Bourne, 2002).

Las curvas de flujo obtenidas permiten clasificar el comportamiento de los diferentes purés mediante ajustes a diferentes ecuaciones empíricas o modelos matemáticos (ley de la potencia, Bingham, Herschel-Bulkley y Casson, etc.)(Qiu y Rao, 1988; Rao, 1999a). El problema consiste en obtener una expresión matemática capaz de ajustar nuestras medidas experimentales de esfuerzo de cizalla y viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla, de modo que se obtengan coeficientes de correlación adecuados. La validez del modelo estará restringida, generalmente, al intervalo de esfuerzos de cizalla utilizado. Los modelos utilizados han sido:

a) Ley de la potencia de Ostwald-de Waele:

En los fluidos sin umbral de fluencia, este modelo es el más simple de todos ellos.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad [1]$$

donde K y n son los parámetros reológicos del modelo. K recibe el nombre de consistencia, mientras que n es el índice de la potencia, y ambos son positivos.

Como para $n=1$ la expresión [1] describe el comportamiento de un fluido newtoniano de viscosidad $\eta = K$, resulta que la diferencia entre n y la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Si $n < 1$, el material es un fluido pseudoplástico. Por el contrario, si $n > 1$ el material es un fluido dilatante.

b) Modelo de Bingham:

En el caso de fluidos con umbral de fluencia, éste es uno de los modelos empíricos más comúnmente utilizado. Describe el comportamiento de los fluidos plásticos ideales en los que una vez superado el valor del umbral de fluencia, el flujo tiene carácter newtoniano:

$$\sigma = \sigma_{0B} + K \dot{\gamma} \quad [2]$$

donde σ_{0B} es el umbral de fluencia de Bingham y K representa, en este caso, la viscosidad del sistema cuando está fluyendo y se conoce con el nombre de viscosidad plástica de Bingham. Muchas suspensiones concentradas y sistemas coloidales muestran este comportamiento. Este modelo, no suele representar bien el flujo para intervalos de gradientes de velocidad amplios pero si cuando éstos son estrechos y especialmente para la zona de gradientes bajos.

c) Modelo de Herschel Bulkley:

Este modelo incorpora los elementos de los dos modelos previos, y permite caracterizar el flujo de los fluidos plásticos que para valores del esfuerzo superiores al del umbral de fluencia fluyen con carácter no newtoniano:

$$\sigma = \sigma_{0H} + K_H \dot{\gamma}^{n_H} \quad [3]$$

donde σ_{0H} es el umbral de fluencia, K_H el índice de consistencia y n_H el índice de comportamiento de flujo. Este modelo caracteriza muchos fluidos industriales por lo que se usa a menudo para especificar condiciones en el diseño de plantas de procesado.

Entre los casos especiales de este modelo, se encuentran:

- un material puramente newtoniano tiene $\sigma_{0H}=0$ y $n_H=1$
- un fluido que sigue la ley de la potencia presenta un $\sigma_{0H}=0$ y n_H = índice de la potencia
- un fluido de Bingham tiene σ_{0H} =umbral de fluencia de Bingham y $n_H=1$

d) Modelo de Casson:

Este modelo tiende a dar una predicción más realista del flujo a lo largo de un intervalo más amplio de condiciones y es utilizado para materiales que tienden a un flujo newtoniano solo para valores de esfuerzo mucho mayores que el umbral de fluencia del material:

$$\sigma^{0.5} = K_{0C} + K_C(\dot{\gamma})^{0.5} \quad [4]$$

donde el umbral de fluencia de Casson es calculado como el cuadrado de la intersección, $\sigma_{0C} = (K_{0C})^2$ y la viscosidad plástica de Casson como el cuadrado de la pendiente, $\eta_C = (K_C)^2$.

En los cuatro modelos presentados, σ es el esfuerzo de cizalla (Pa) y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla o velocidad de deformación (s^{-1}).

3.10.2.2. Determinación del umbral de fluencia

Existen una serie de métodos para determinar el umbral de fluencia, que hemos clasificado en directos e indirectos.

3.10.2.2.1. Método directo

Se utiliza el método del modo viscosimetría disponible en el reómetro Bohlin “Yield stress option”, consistente en aplicar en la muestra un esfuerzo de cizallamiento gradualmente creciente, tomándose como umbral de fluencia el esfuerzo para el cual se produce una inflexión en la viscosidad instantánea, consecuencia del inicio del flujo.

3.10.2.2.2. Métodos indirectos

Se consideran indirectos puesto que dependen de los datos reológicos experimentales (Nguyen y Boger, 1983). Entre ellos, se pueden distinguir:

- a) Aplicación del conocido como método **Bingham**, consistente en la extrapolación directa de la parte lineal de los datos velocidad de cizalla/esfuerzo de cizalla, asumiendo que los datos experimentales siguen el modelo de flujo de Bingham (Michaels y Bolger, 1962).

- b) Extrapolación de los datos velocidad de cizalla/esfuerzo de cizalla hasta cortar el eje de ordenadas a velocidad de cizalla cero, correspondientes a diferentes modelos viscoplásticos lineales y no lineales: Bingham, Casson, Herschel-Bulkley (Rao y Cooley, 1983; Qiu y Rao, 1988; Missaire y col. 1990). Los valores del umbral de fluencia obtenidos por extrapolación dependerán del modelo de flujo utilizado (Rao y Cooley, 1983). Además, la extrapolación es irreal en cierto modo, ya que los experimentos desarrollados a velocidades de deformación progresivamente más bajas resultan en un comportamiento asintótico hacia el origen (Ross-Murphy, 1984). Sin embargo, los valores extrapolados de las representaciones gráficas correlacionarán probablemente bien con las propiedades factibles del material.

- c) **Utilización de ensayos oscilatorios o dinámicos** (Yoshimura y col. 1987; Qiu y Rao, 1988; Steffe, 1992b), mediante dos métodos distintos:
 - c.1) El primer método precisa de la realización de barridos del esfuerzo de cizalla, al objeto de obtener el umbral de fluencia experimental (σ_{Ge}). Conlleva del mismo modo la realización de barridos de frecuencia y la obtención de curvas de flujo. Al mismo tiempo, sólo puede aplicarse a aquellos purés que siguen la regla modificada de Cox Merz, lo que permite determinar así el factor de corrección de la frecuencia (α). El umbral de fluencia experimental multiplicado por este factor de corrección, permite obtener el valor del **umbral de fluencia corregido**. Por todo ello, se trata de una técnica laboriosa, y la forma experimental de proceder es la siguiente:

Como mencionado en el correspondiente apartado, en el barrido del esfuerzo de cizalla, según va aumentando la amplitud de la onda del esfuerzo de cizalla, G' y G'' permanecen relativamente constantes, hasta alcanzar una amplitud del esfuerzo de cizalla crítica, a partir de la cual G' disminuye bruscamente. La magnitud de G' correspondiente a la amplitud del esfuerzo de

cizalla crítica se denomina umbral de fluencia experimental (σ_{Ge}) (Yoo y Rao, 1995).

Los factores de corrección se determinan a partir de representaciones de los datos de viscosidad aparente en estado estacionario como función de la velocidad de cizalla (obtenida de la curva de flujo) y de la viscosidad compleja como función de la frecuencia dinámica (obtenidos a partir de barridos de frecuencia) como se describió anteriormente (Rao y Cooley, 1992).

El producto del factor de corrección Cox-Merz (α) y el umbral de fluencia experimental (σ_{Ge}) permite obtener el **umbral de fluencia corregido**, denominado en este estudio **umbral de fluencia dinámico I** (σ_{DRI}).

c.2) El segundo método precisa igualmente de la realización de barridos del esfuerzo de cizalla a una frecuencia fijada. La representación de los datos dinámicos en la forma deformación vs. esfuerzo de cizalla permite obtener el esfuerzo de cizalla considerado como el umbral de fluencia, que corresponde a la intersección de las dos tangentes a los dos segmentos distintos de la curva. El umbral de fluencia así obtenido se denomina en este estudio **umbral de fluencia dinámico II** (σ_{DRII}).

3.11. MEDIDA DEL COLOR

Para determinar el color de las muestras de puré de patata, éstas se introdujeron en placas petri de vidrio, siendo las lecturas realizadas (4) a temperatura ambiente en distintos puntos de la superficie de la placa con un colorímetro (HunterLab modelo D25A-9, Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA, USA) equipado con una abertura de 5 cm de diámetro (con reductor).

La medida del color se realizará por el método de reflectancia mediante el sistema de coordenadas L^* , a^* , b^* (CIE, 1978, 1995) Los resultados fueron expresados de acuerdo con el sistema CIELab (Young y Whittle, 1985; Park, 1995) con fuente simuladora del iluminante D65 y un ángulo visual de 10° , estandarizando las medidas con respecto a la placa de calibración blanca.

Se determinaron los siguientes parámetros:

L^* : representa la luminosidad de la muestra ($L^* = 0 \rightarrow$ negro y $L^* = 100 \rightarrow$ blanco)

a*: representa el eje de color verde-rojo donde $-a^*$ = tendencia al verde y $+a^*$ = tendencia al rojo

b*: representa el eje de color azul-amarillo donde $-b^*$ = tendencia al azul y $+b^*$ = tendencia al amarillo.

Las coordenadas a^* y b^* pueden ser transformadas en coordenadas polares para calcular la coloración y la saturación (Mcguire, 1992). La saturación C^* (croma CIELab), medida de la intensidad de color, representa la hipotenusa del triángulo rectángulo obtenido desde la unión de los puntos (0,0), $(-a^*, b^*)$ y $(-a^*, 0)$ se calcula mediante:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

La coloración H^* , medida del tipo de color (rojo, amarillo, verde y azul) se calcula mediante:

$$H^* = \pi + \arctan(b^*/a^*),$$

donde $a^* < 0$ está definida por un ángulo medido en sentido contrario a las agujas del reloj comprendido entre el eje horizontal (a^*) y la hipotenusa (C^*).

El color también fue expresado como L^*/b^* , es decir la relación blanco/amarillo (O'Leary y col., 2000; Redmond y col., 2003). Se calculó otro índice de color, el índice de amarillez (YI), según la fórmula $142.86b^*/L^*$ (Francis y Clydesdale, 1975).

De forma complementaria, la diferencia total de color (ΔE^*) entre el puré de patata control fresco y el sometido a los distintos procesos o bien adicionado con los distintos crioprotectores, se calculó mediante la ecuación:

$$\Delta E^* = \left[\left(\frac{L_n^* - L_1^*}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{C_n^* - C_1^*}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{H_n^* - H_1^*}{K_H S_H} \right)^2 \right]^{1/2}$$

donde L_1^* , C_1^* y H_1^* son los valores de la muestra referencia calculados mediante CIELab y son ponderados por los factores de peso:

$$S_L = 1.0 \quad S_C = 1 + 0.045 C_1^* \quad S_H = 1 + 0.015 C_1^*$$

en los que C_1^* es el croma CIELab de la muestra referencia. A su vez, los factores K_L , K_C y K_H son denominados factores paramétricos y varían con las condiciones

experimentales, siendo fijados todos ellos con un valor unidad para un conjunto de condiciones de referencia específicas.

3.12. ANÁLISIS SENSORIAL

La evaluación sensorial de purés de patata frescos y congelados/descongelados fue realizada por un panel de 4 miembros con entrenamiento específico en purés de patata durante 6 años.

Se llevaron a cabo tres tipos de análisis sensorial:

3.12.1. El primero es un **método descriptivo cuantitativo** utilizado por la *Campden Food Preservation Research Association* para vegetales congelados (Adams y col., 1981) que ha sido adaptado a purés. Los panelistas evaluaron las muestras en cuanto a textura (consistencia, adhesividad, cremosidad y fibrosidad), apariencia (color característico del producto, colores extraños, brillo y uniformidad) y sabor (sabor dulce, sabor característico del producto y sabores extraños). Las puntuaciones se atribuyen según una escala de 1 a 5 en la que 1 indica la ausencia total del atributo sensorial y 5 su presencia bien definida.

3.12.2. El segundo análisis efectuado es un **perfil de textura** adaptado a la evaluación de purés vegetales congelados a partir de la Norma UNE 87025(1996). La estimación de las magnitudes del perfil de textura de purés vegetales congelados utilizado se basa en una escala descriptiva lineal de intensidad 9 puntos, donde 1 corresponde a no detectable y 9 a extremadamente intenso. Los 13 atributos del perfil se clasifican en 4 grupos:

- atributos perceptibles antes de introducir el puré en la boca,
- atributos perceptibles al introducir la porción de puré en la boca,
- atributos perceptibles durante la preparación del puré en la boca para la ingestión
- atributos perceptibles durante la fase terminal y residual de la masticación.

3.12.3. Finalmente, se efectúa un **análisis de aceptabilidad global** del producto respecto al conjunto de todos los atributos sensoriales (textura, color, sabor) basado en una escala hedónica de 9 puntos, donde 1 corresponde a disgusta extremadamente y 9 a gusta extremadamente.

Cada muestra se evaluó dos veces y se calcularon las puntuaciones medias, por tanto cada muestra se analizó ocho veces en total. Previamente al desarrollo de este trabajo experimental, se realizaron sesiones de entrenamiento destinadas a la discusión en grupo de los atributos seleccionados, así como a la definición del vocabulario utilizado. Durante estas sesiones, los panelistas también se entrenaron en el uso de la escala lineal y valoraron la intensidad percibida de cada uno de los atributos en el control fresco y congelado/descongelado a lo largo de varias sesiones. Durante el desarrollo del trabajo experimental, diariamente y siempre a la misma hora aproximadamente, los panelistas evaluaron secuencialmente cuatro muestras de aproximadamente 20 g cada una. Cada una de estas muestras sirvió para puntuar los atributos de cada uno de los cuatro grupos del perfil de textura. Con la primera muestra, se puntuaron también los atributos correspondientes al método descriptivo cuantitativo, mientras que con la última se evaluó asimismo la aceptabilidad global del producto. El control fresco o congelado/descongelado, según los casos, se utilizó cada vez como referencia, junto con los correspondientes grupos de cuatro muestras. Todas las muestras se sirvieron a la temperatura de ensayo correspondiente sobre placas Petri. Esta temperatura se alcanzó y se mantuvo constante colocando el producto previamente al ensayo en el baño de agua Hetofrig CB60VS, como se ha mencionado. Para reducir el cansancio y el enfriamiento de la muestra, se consideraron 5 minutos de descanso después de puntuar cada muestra.

Con los distintos atributos se ha realizado un análisis de varianza unifactorial comparando las medias mediante la mínima diferencia significativa (LSD) al 95%.

Los modelos de los análisis sensoriales realizados, junto con la descripción de los correspondientes atributos se muestran en el anexo II.

3.13. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SÓLIDOS SOLUBLES TOTALES

El contenido en sólidos solubles totales (TSS) (g/100g) expresado como índice refractométrico en grados Brix (°Brix) a 25 °C, se midió en las muestras de puré empleando un refractómetro digital Atago dbx-30 (Itabashi-ku, Tokyo, Japan) con corrección automática de temperatura.

El resultado fue la media de 4 medidas y se expresó como extracto refractométrico en °Brix a 25 °C.

3.14. DETERMINACIÓN DE pH

El pH de las muestras de puré se determinó por triplicado con un pH-metro Schott CG 842 (Schott-Geräte GmbH, Mainz, Germany) combinado con un electrodo de pH. Para determinar el pH de tejido de patata se homogeneizó un peso aproximado de 100g de patata con 100 ml de agua destilada y se procedió a la medición del pH a 25 °C. El resultado de pH para tejido de patata oscilaba entre 5.90 - 5.95. En el puré de patata fresco elaborado sin adición de crioprotectores el pH oscila entre 6,05 y 6,10 y en el producto congelado/descongelado, el pH oscila entre 6,15 y 6,20.

3.15. SINÉRESIS

El exudado (sinéresis) se determina mediante la aplicación de fuerza centrífuga (Eliasson y Kim, 1992; Álvarez y Canet, 2001a; Downey, 2002, 2003). Las muestras (aproximadamente 10 g de puré en cada tubo de centrifugación) se centrifugan a 6000 rpm (correspondientes a 15000 g) a 5 °C durante 30 minutos en una centrífuga (Sorvall RC-5B). El exudado, media de 4 determinaciones, se expresa como el porcentaje de líquido separado por el peso total de la muestra de puré (Eliasson y Kim, 1992).

3.16. MATERIA SECA

Las determinaciones de materia seca se realizaron por secado en horno a 75 °C durante 18 h. Las muestras fueron pesadas en una balanza analítica Mettler AT 100 de precisión hasta 0.0001 g. El peso inicial de cada muestra fue aproximadamente 10 g. Las medidas se realizaron por triplicado y los resultados mediados.

3.17. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ENZIMÁTICA PECTINMETILESTERASA (PME)

3.17.1. Extracción de la enzima Pectinmetilesterasa (PME).

Se empleó el método de extracción propuesto por Baldwin y Pressey, (1988), ligeramente modificado para obtener el extracto enzimático soluble y ligado a la pared (Alonso y col., 1993). Se homogeneizaron en frío 20 g de patata en un Omni-mixer

Sorvall con 40 ml de una disolución de NaCl 0.1M, PVPP al 1%, DTT 10 mM. El pH fue ajustado a 3 con HCl 1N; los homogeneizados fueron agitados durante 40 min e inmediatamente centrifugados a 31000g durante 60 min. El sobrenadante recogido se denomina extracto enzimático soluble. El precipitado fue resuspendido en 40 ml de NaCl 1M, el pH fue ajustado a 6 con NaOH 1N y mantenido en agitación a 4 °C durante 60 min antes de centrifugar a 31000g durante 60 min. El sobrenadante recogido se denomina extracto enzimático ligado a la pared y el precipitado es desechado. Ambos extractos se filtran a vacío a través de filtros de fibra de vidrio (Whatman GF/A).

3.17.2. Ensayo Enzimático.

La actividad PME fue determinada siguiendo el procedimiento descrito por Kimball (1991) con ligeras modificaciones. La mezcla inicial de reacción contiene 40 ml de pectina de cítricos al 0.1% en NaCl 0.1M y 0.5 ml de extracto enzimático. La solución fue ajustada a pH 7 con NaOH 1N e inmediatamente el pH de la solución es reajustado a 7.5 con NaOH 0.05N. Una vez alcanzado el pH 7.5, se añaden 0.1 ml de NaOH 0.05N y se mide el tiempo que la solución tarda en recuperar el pH 7.5. El tiempo requerido para volver a pH 7 es registrado. La actividad fue cuantificada como los grupos carboxílicos formados por hidrólisis de los esteres metílicos de la pectina y fue medido con un pHmetro para seguir (controlar) la producción de H⁺. Una unidad enzimática es definida como 1μmol de COO⁻ liberados min⁻¹ g⁻¹ de extracto enzimático bajo las condiciones estandarizadas del ensayo. Para cada grupo de muestras se llevaron a cabo 10 medidas y los resultados se mediaron. La actividad PME fue entonces calculada mediante la siguiente fórmula:

$$PMEU = \frac{(0,05N\ NaOH) \times (0,1\ ml\ NaOH) \times (V_{EXTRACTO}\ ml) \times 106}{(0,5\ ml\ muestra) \times (10\ g\ muestra) \times (tiempo\ min)}$$

3.18. MICROESTRUCTURA

El estudio histológico se realizó mediante un microscópico electrónico de barrido (SEM) (Hitachi Mod S-2500), previa fijación y deshidratación del material de partida. Dado que el material en estudio son purés, la fijación y deshidratación de la muestra en lugar de realizarla introduciéndola en fijador FAA [Formaldehído (5ml),

ácido acético (5ml) y etanol al 70% (90ml)] durante 1 hora, y seguidamente introducirla de forma sucesiva durante 15 minutos en etanol al 70%, en etanol al 80%, en etanol al 90%, y finalmente 2 periodos de 1 hora en etanol absoluto, y pasarla a acetona manteniéndose en frigorífico a temperatura de conservación (2-4° C), se dejó deshidratar al aire en condiciones de temperatura y humedad constantes evitando todo tipo de contaminación hasta la deshidratación por el método del punto crítico, utilizando CO₂ como fluido transitorio, posteriormente son metalizadas con una capa de platino de 400 Amstrong de espesor en una metalizadora P-S1 Diode Sputtering System. Las muestras así preparadas están listas para visualizarse con el microscopio electrónico (Canet y Tortosa 1990).

3.19. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En el presente trabajo se han utilizado los métodos estadísticos y ajustado los modelos matemáticos siguientes, según el tratamiento térmico aplicado y el efecto que se deseaba estudiar. Los análisis se han realizado con los programas estadísticos Statgraphics (version 5.0, STSC Inc, Rockville, MD, USA) y SPSS 14.0 (SPSS INC., Chicago, Illinois, EE.UU.)

3.19.1. Análisis de varianza

Los resultados obtenidos de las diferentes variables (parámetros reológicos y de textura, medidas de color, análisis físico-químicos y sensoriales), se estudiaron estadísticamente mediante análisis de varianza, ajustándose estos análisis a los modelos matemáticos jerárquico simple equilibrado y factorial doble equilibrado descritos seguidamente.

Para ello, se establece para las distintas variables y los distintos factores estudiados, la hipótesis nula de trabajo de que las medias de los resultados obtenidos para los distintos niveles del factor no difieran entre sí, fijándose el nivel de significación al 1% para los parámetros objetivos y el 5% para los atributos sensoriales.

Una vez calculados los cuadrados medios para determinar la posible significación de los efectos, se realiza la prueba F, comparando la F obtenida a partir de la estima de los cuadrados medios, con el valor de la F teórica dada por la tabla para el nivel de

significación fijado (1% y 5%) y los grados de libertad correspondientes al factor estimado.

Al aparecer diferencias significativas entre los tratamientos, en todos los casos se realizó un análisis de diferencias múltiples, utilizándose el contraste de hipótesis de la mínima diferencia significativa (LSD).

$$LSD = t_{l-\frac{\alpha}{2}} C_R \sqrt{\frac{2}{r}}$$

siendo, C_R la varianza residual estimada y r el tamaño de la muestra sometida a cada tratamiento, comprobándose al nivel de significación fijado del 1% y 5%, si las medias de los tratamientos tomadas dos a dos cumplían que $|Y_i - Y_j| > LSD$.

Para comprobar las hipótesis estadísticas básicas de los modelos, los análisis de varianza se han acompañado de las pruebas de normalidad de Chisquare y Kolmogorov, ajuste de los residuos a gráficos probabilísticos normales, y prueba de homocedasticidad de Bartlett al objeto de comprobar la homogeneidad de las varianzas de las poblaciones estudiadas.

Para evaluar **el efecto de la temperatura de la muestra y el procesado** en la calidad (textura, color y sabor) final del puré de patata natural y comercial, se considera como primer factor fijo la “**temperatura de la muestra**”, determinándose los niveles del mismo como las distintas temperaturas (**25, 35, 45, 55 y 65 °C**) que se alcanzan en los centros térmicos de los productos antes de proceder a la determinación de las diferentes propiedades objetivas y atributos sensoriales. Con el propósito de estudiar el efecto del proceso de congelación, se considera como segundo factor la “**congelación**”, determinándose los niveles de dicho factor como la realización o no del proceso de congelación en si mismo.

Se considera para el análisis de los datos un modelo factorial doble equilibrado cuya expresión es:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + U_{ijk}$$

siendo Y_{ijk} la (ijk)-ésima observación, i, j los niveles de cada factor, k el número de determinaciones de la variable para cada nivel, μ la media general, α_i el efecto a la

temperatura de la muestra, β_j el efecto debido a la congelación, $(\alpha\beta)_{ij}$ la interacción entre los dos factores y U_{ijk} la componente aleatoria del error.

Con los datos se realiza asimismo un análisis de varianza mediante un modelo jerárquico simple equilibrado cuya expresión matemática es:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + U_{ij}$$

siendo Y_{ij} la (ij)-ésima observación, i los niveles del factor, j el número de determinaciones de la variable para cada nivel, μ la media general, α_i el efecto debido a la combinación de la temperatura de medida y el procesado y U_{ij} la componente aleatoria del error.

Para evaluar el efecto global del proceso de congelación y descongelación en el puré de patata, se considera como primer factor fijo la “**velocidad de congelación**”, determinándose los niveles del mismo como las distintas velocidades obtenidas mediante tres métodos diferentes (1,09, 0,54 y 0,25 °C min⁻¹), considerándose que el puré estaba perfectamente congelado cuando alcanzaba -18 °C en su centro térmico. Para estudiar el efecto del proceso de descongelación, se considera como segundo factor fijo el “**método de descongelación**”, determinándose los niveles del mismo como las distintas velocidades (**rápida** y **lenta**) obtenidas mediante la descongelación en microondas y en aire a +4 °C durante toda la noche. Se considera para el análisis de los datos un modelo factorial doble equilibrado cuya expresión se muestra anteriormente. Paralelamente, se estudia el efecto del “**tiempo de conservación al estado congelado**” en la calidad del puré de patata natural y comercial, considerándolo como factor fijo, y determinándose los niveles del mismo como el número de meses que el producto permanece conservado al estado congelado (**0, 3, 6, 9 y 12 meses**), antes de efectuar las diferentes medidas de calidad. Con los datos se realiza un análisis de varianza mediante un modelo jerárquico simple equilibrado.

Para investigar el efecto de la “**aplicación de una operación de escaldado a baja temperatura**” en el tejido de patata, se consideran las distintas combinaciones de temperatura y tiempo de escaldado como factor fijo, determinándose como niveles de este factor el número de combinaciones de temperatura y tiempo realizadas. Con los datos se realiza un análisis de varianza mediante un modelo jerárquico simple equilibrado, cuya expresión matemática se ha descrito. Asimismo, previamente a la optimización, el efecto de la temperatura y tiempo de escaldado en los parámetros derivados del ensayo de compresión uniaxial y en las actividades de la enzima

pectinmetilesterasa, se estudia mediante análisis de varianza considerándolo como factor fijo, determinándose como niveles del mismo las trece combinaciones de temperatura y tiempo establecidas por un diseño central compuesto rotatable, y análogamente considerando para el análisis de datos un modelo factorial simple.

Para evaluar el efecto de la “**adición de los distintos crioprotectores**” en la calidad final del puré de patata natural, para cada biopolímero añadido, y a fin de estudiar el efecto que tiene la concentración añadida, se considera un primer factor fijo denominado “**concentración del biopolímero**”, determinándose los niveles del mismo como las cinco concentraciones añadidas en cada caso. Al objeto de estudiar el efecto del proceso de congelación en la calidad del puré, se considera como segundo factor la “**congelación**”, determinándose los niveles de dicho factor como la realización o no del proceso de congelación en si mismo. Se considera para el análisis de los datos un modelo factorial doble equilibrado cuya expresión se ha descrito previamente.

3.19.2. Correlaciones múltiples

Así mismo, en diferentes apartados a lo largo de este trabajo, se establecen análisis de correlación múltiple (Pearson) entre diferentes variables individuales (parámetros objetivos instrumentales y atributos sensoriales). En este análisis, los niveles de significación están basados en la distribución t de Student. Si los niveles de significación son pequeños (inferiores a 0,05 para tamaños grandes de muestra), indican correlaciones significativas.

3.19.3. Metodología de superficies de respuesta (RSM)

3.19.3.1. Optimización de la operación de escaldado a baja temperatura-largo tiempo aplicada en el tejido de patata previamente a la congelación y cocción del mismo

Para encontrar las combinaciones óptimas de temperatura y tiempo de la operación de escaldado en agua a baja temperatura-largo tiempo, tratamiento que se realiza previamente a la congelación y cocción del tejido, y caracterizar sus efectos mediante parámetros reológicos de compresión y la actividad de la enzima pectinmetilesterasa, se ensayan distintas combinaciones de temperatura y tiempo de escaldado a baja temperatura. Una vez cocido el tejido, se realizan ensayos mecánicos de

compresión, mientras que la actividad enzimática se determina inmediatamente después del enfriamiento que prosigue al escaldado del tejido.

Otros factores o variables de proceso se consideraron fijos:

- Los enfriamientos que prosiguen al escaldado y a la cocción que se realizan en agua fría durante 10 minutos.
- Velocidad de congelación
- Temperatura y tiempo de cocción que se lleva a cabo a temperatura de 97 °C durante 20 minutos.

Para la optimización de esta operación mediante RSM se adaptó un diseño central compuesto rotatable con dos variables independientes (Henika, 1982; Myers y Montgomery 1995; Alvarez y Canet 1999a; Alvarez y col. 1999). Estos diseños permiten encontrar la superficie de respuesta de las variables dependientes, en este caso de los parámetros reológicos de compresión y de la actividad pectinmetilesterasa, en función de las variables independientes con un mínimo número de experimentos.

El diseño compuesto central es un diseño factorial o factorial fraccionario 2^k , aumentado con 2^k puntos axiales y n_c puntos centrales. Un diseño central compuesto se convierte en rotatable mediante la elección de α . El valor de $\alpha = (n_f)^{1/4}$ es función del número de puntos de la porción factorial del diseño. Se han considerado dos factores o variables independientes y la porción factorial contiene $n_f = 2^2 = 4$ puntos. Por lo tanto, el valor de α para lograr la invariabilidad ante el giro es $\alpha = (4)^{1/4} = 1,414$. El diseño compuesto central presenta la ventaja de que puede crecer a partir de un diseño de primer orden (2^k) agregando los puntos axiales y algunos puntos centrales.

Los intervalos prácticos considerados de cada variable independiente estudiada han sido:

Temperatura de escaldado (ξ_1): [52,93, 55, 60, 65, 67,07 °C].

Tiempo de escaldado (ξ_2): [31,72, 40, 60, 80, 88,28 min].

Las posiciones ensayadas de los niveles de las variables independientes, reales y codificadas, se realizaron en orden aleatorio. Los intervalos entre niveles se seleccionaron

de acuerdo con estudios previos, fijándose en 5 °C para la temperatura y en 20 minutos para el tiempo de escaldado.

En estos diseños, todos los cálculos se realizan usando variables codificadas (X) que son reconvertidas a las variables naturales o reales (ξ) al final del análisis, haciendo uso de la relación existente entre los dos tipos de variables:

$$X_i = \xi_i - a/b$$

siendo a el punto central del intervalo inicial de estudio en variables reales y b la distancia entre dicho punto central y los valores extremos del intervalo.

Las superficies de respuesta se representan matemáticamente por ecuaciones de segundo orden, llamadas modelos, que son similares a las ecuaciones de regresión conocidas:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2$$

donde Y = variable respuesta, X_1 = temperatura de escaldado (°C), X_2 = tiempo de escaldado (min) y $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ = coeficientes (constantes) que miden los efectos lineales, cuadráticos y de las interacciones (Sim y col., 2004).

Los efectos cuadráticos significativos indican la existencia de condiciones de respuesta óptima en el intervalo estudiado, calculándose los puntos estacionarios (de respuesta óptima) para las variables dependientes conforme a Montgomery (1991).

3.19.3.2. Optimización de la operación de escaldado a baja temperatura-largo tiempo aplicada en el tejido de patata previamente a la cocción realizada para la obtención de puré natural fresco y procesado

Para encontrar las combinaciones óptimas de temperatura y tiempo de la operación de escaldado en agua a baja temperatura-largo tiempo, tratamiento que se realiza previamente a la operación de cocción integrante del proceso de elaboración del puré de patata, y caracterizar sus efectos mediante propiedades reológicas y texturales, medidas de color, contenido de humedad y atributos sensoriales, se ensayan distintas combinaciones de temperatura y tiempo de escaldado a baja temperatura. Una vez elaborado el puré de patata, se determinan inmediatamente los diferentes parámetros

objetivos y atributos sensoriales en el producto fresco, así como después de las operaciones de congelación y descongelación a las que se somete el producto.

Por lo tanto, el resto de los factores o variables de proceso que integran el proceso de elaboración del puré de patata, tanto fresco como procesado, se consideraron fijos. Para la optimización de esta operación mediante RSM se adaptó análogamente un diseño central compuesto rotatable con dos variables independientes, la temperatura y el tiempo de escaldado a baja temperatura.

Los intervalos prácticos considerados de cada variable independiente estudiada han sido:

Temperatura de escaldado (ξ_1): [57,93, 60, 65, 70, 72,07 °C].

Tiempo de escaldado (ξ_2): [15,86, 20, 30, 40, 44,14 min].

Como mencionado previamente, las superficies de respuesta se representan matemáticamente por ecuaciones de segundo orden, calculándose los puntos estacionarios (de respuesta óptima) para algunas variables dependientes.

4. TRABAJO EXPERIMENTAL

Para acometer los objetivos específicos planteados previamente, se realizaron una serie de trabajos experimentales, que se han agrupado en tres capítulos:

Para abordar los tres primeros objetivos, se plantearon los trabajos científicos de que consta el **CAPITULO I**:

- I.1. *“Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures”*. European Food Research and Technology, (2004), 218: 544-553.
- I.2. *“Comparisons of methods for measuring yield stresses in potato puree: effect of temperature and freezing”*. Journal of Food Engineering, (2005), 68: 143–153.
- I.3. *“The effect of sample temperature on instrumental and sensory properties of mashed potato products”*. International Journal of Food Science and Technology, (2005), 40: 481-493.
- I.4. *“Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes”*. Journal of the Science of Food and Agriculture, (2005), 85: 2327-2340.

Los trabajos realizados para abordar el cuarto objetivo se recoge en el **CAPÍTULO II**:

- II.1. *“Optimization of low-temperature blanching for retention of potato firmness: Effect of previous storage time on compression properties”*. European Food Research and Technology (2005) 221: 423–433.
- II.2. *“The effect of low-temperature blanching on the quality of fresh and frozen/thawed mashed potatoes”*. International Journal of Food Science and Technology, (2006), 41: 577-595.

En el **CAPITULO III** se aborda el quinto objetivo a través de los siguientes trabajos experimentales:

- III.1.** “*Oscillatory rheological properties of fresh and frozen/thawed mashed potatoes as modified by different cryoprotectants*”. Food Bioprocess Technology. (DOI 10.1007/s11947-007-0051-9)
- III.2.** “*Steady shear and yield stress data of fresh and frozen/thawed mashed potatoes: effect of biopolymers addition*”. Food Hydrocolloids, (2008), 22: 1381-1395.
- III.3.** “*Effect of addition of cryoprotectants on the mechanical properties, colour and sensory attributes of fresh and frozen/thawed mashed potatoes*”. European Food Research and Technology, (2008), 226: 1525–1544.

Los ensayos reológicos y los métodos de evaluación objetiva de la textura constituyen la parte principal del trabajo experimental, llevándose a cabo en todos los capítulos. Así bien, la determinación de otros parámetros característicos de la calidad organoléptica (color y análisis sensorial) y del daño celular (grado de sinéresis), y el análisis microestructural constituyen una parte complementaria y necesaria para la valoración global de la calidad del producto final.

CAPÍTULO I.1

Caracterización reológica de puré de patata fresco y congelado mediante cizalla dinámica y estacionaria a diferentes temperaturas

“Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures”

Se estudia el comportamiento reológico de puré de patata natural y comercial tanto en condiciones oscilatorias como en estado estacionario, en un rango de temperatura de 25 a 65 °C. Ambos tipos de puré fueron congelados y descongelados para determinar como los cambios que ocurren en su estructura afectan a su comportamiento reológico. Todos los purés presentan comportamiento pseudoplástico con umbral de fluencia. Los datos dinámicos permiten clasificar el comportamiento reológico de los purés como característico de gel débil: las magnitudes de G' fueron superiores a las de G'' , y ambos módulos aumentan con la frecuencia. En el puré natural fresco y en comercial fresco y congelado/descongelado, la dependencia de la frecuencia de G' aumenta y la de G'' disminuye con la temperatura de la muestra. El procesamiento debilita la estructura del puré natural, pero da lugar a una estructura groseramente agregada en el puré comercial. El efecto de la temperatura de la muestra en los parámetros dinámicos fue más significativo en los purés procesados que en los frescos. Los purés de patata estudiados, natural y comercial, y tanto frescos como procesados, no obedecen la regla de Cox-Merz. En el puré de patata natural fresco, los dos tipos de datos coinciden mediante el uso de un factor de corrección para la frecuencia, y por lo tanto, para este producto es posible estimar datos en estado estacionario a partir de datos dinámicos, y viceversa. En el puré fresco comercial, la relación entre los datos dinámicos y en estado estacionario es no lineal. En ambos purés procesados, la linealidad u otro tipo de relación existente entre las viscosidades, es dependiente de la temperatura de muestra.

María Dolores Alvarez · Cristina Fernández ·
Wenceslao Canet

Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures

Received: 14 July 2003 / Revised: 19 January 2004 / Published online: 1 April 2004
© Springer-Verlag 2004

Abstract Rheological behaviour of natural and commercial potato purees was studied in steady and dynamic shear conditions at sample temperatures ranging from 25–65 °C. Both types of puree were frozen-then-thawed to determine how changes occurring in their structure affected their rheological behaviour. All of the purees presented shear-thinning behaviour with yield stress. Dynamic shear data revealed weak gel-like behaviour in the purees: magnitudes of G' were higher than those of G'' , and both increased with frequency. For fresh natural puree and fresh and frozen/thawed commercial puree, the frequency dependence of G' increased, and the frequency dependence of G'' decreased with sample temperature. Processing weakened the structure of natural puree but resulted in a coarsely aggregated structure in commercial puree. The effect of sample temperature on dynamic parameters was more significant in processed than in fresh purees. The Cox-Merz rule was not applicable to the steady and dynamic shear data on all of the purees. For fresh natural puree, the two types of data conformed to the use of shift factor on frequency, and therefore for this product it would be possible to estimate steady shear data from dynamic shear data, and vice versa. For fresh commercial puree, the relationship between steady and dynamic shear data was non-linear. In both processed purees, the linearity or otherwise of the relationship between viscosities was dependent on sample temperature.

Keywords Steady and dynamic shear · Temperature · Freezing · Cox-Merz · Vegetable puree

Introduction

Viscosity plays an important role in the design of equipment and processes for puree manufacture, and also

in the design of processes whereby the puree is incorporated in other food products [1]. Wide temperature ranges are encountered during processing and storage of fluid foods, and therefore the effect of temperature on rheological properties needs to be documented [2]. Kyereme et al [1] developed a model for predicting apparent viscosities of sweet potato puree processed at different temperatures (10–90 °C).

Structurally, potato puree made from dehydrated flakes consists of single cells and cell aggregates bound together by starch gel released from damaged cells during the cooking, mashing and drying stages of the preparation process [3, 4]. At the present time, this is the only type of potato puree that can be commercially purchased in Spain. However, frozen purees made from vegetables or mixtures of vegetables are a relatively new kind of high-quality product with a good potential market in Europe, and hence in Spain.

Changes in the viscoelastic properties of fruit and vegetable purees that have undergone freezing or freeze-thaw treatments are of practical significance for acceptance and consumption. Potato purees are considered to be starchy foods and as such may present quality problems such as syneresis and organoleptic and textural changes [5, 6]. In hydroxypropyl potato starch pastes, these problems have been ascribed to phase separation caused by retrogradation of the starch [7, 8, 9]. According to Faulks and Griffiths [10], the primary factors controlling the texture of mashed potatoes are the solid content and the amount of free starch. Although the starch is encapsulated by the cell wall inside each cell, the rheology of mashed potatoes, and the elasticity, plasticity and friction of potato cells are affected by the ability of the swollen starch to swell the cells, and by starch leakage from the cells [10, 11], which can be affected by different processing procedures.

Rheological characterisation of polysaccharide systems entails viscosity and viscoelastic measurements. Dynamic measurements are significantly easier to perform than steady state shearing experiments, and therefore the relationship between ω and η^* on the one hand

M. D. Alvarez (✉) · C. Fernández · W. Canet
Department of Plant Foods Science and Technology,
Instituto del Frío-CSIC,
José de Novaís n° 10, 28040 Madrid, Spain
e-mail: ifrat44@if.csic.es

and $\dot{\gamma}$ and η_a on the other is of interest. The classic comparison between the steady-state viscosity function and complex viscosities was stated by Cox and Merz [12].

$$\eta^*(\omega) = \eta_a \dot{\gamma} \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Here η^* is the complex viscosity, ω is the frequency, η_a is the apparent or steady viscosity, and $\dot{\gamma}$ is the shear rate. Several synthetic and biopolymer dispersions [11] obey the Cox-Merz rule, in other words equal magnitudes of η_a (apparent viscosity) and η^* (complex viscosity) at equal values of $\dot{\gamma}$ (shear rate) and ω (frequency) respectively. However, that rule is not obeyed by biopolymer dispersions with either hyperentanglements or aggregates [13] and complex food systems [14].

Rao and Cooley [15] reported considerable deviation between the $\log \dot{\gamma}$ vs $\log \eta_a$ and $\log \omega$ vs $\log \eta^*$ data on twenty-five samples of commercially-prepared tomato pastes, although the two lines were parallel to each other. This suggested that a linear relationship between the complex viscosity and the steady viscosity was approximately valid. Further, by multiplying ω by a shift factor (α), the two sets of data could be made to follow a single line. This expression is known as the modified Cox-Merz rule:

$$\eta^*(\alpha\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Here η^* is the complex viscosity, α is the shift factor for correcting the frequency, ω is the frequency, η_a is the apparent or steady viscosity, and $\dot{\gamma}$ is the shear rate. In several fluid and semisolid food products such as peanut butter, canned frosting, ketchup, and whipped cream cheese, no valid linear relationship was found between complex viscosity and apparent viscosity [14]. In these cases, viscosities were successfully correlated using a non-linear modification of the Cox-Merz rule as follows:

$$\eta^*(\omega) = C[\eta(\dot{\gamma})]^\alpha \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Here η^* is the complex viscosity, ω is the frequency, C is a multiplicative constant, η_a is the apparent viscosity, $\dot{\gamma}$ is the shear rate, and α is a power index. The C values for each food are an indication of the difference in magnitude between the complex and steady viscosity. When $\beta=1$, the C value is equivalent to a shift factor as defined in Eq. 2.

The object of this study was to propose some validated rheological methods to characterise two different types of potato puree under different conditions (freshly-made and frozen-then-thawed samples at a range of temperatures), and if possible interpret them with some models. We sought to establish different relationships, in response to the different structural natures, between dynamic viscoelastic properties and their respective steady-shear rheological properties at the inception of flow, which are found to play a key role in the assessment of texture.

Materials and methods

Preparation of samples

For preparation of the first type of potato puree, which we have called natural puree, fresh potato tubers (cv. Kennebec), from Galicia (Spain), were selected. Tubers were manually washed, peeled, and diced. Natural potato purees were then prepared from 395 g of potatoes, 150 ml of milk, 100 ml of water and 5 g salt using a Thermomix TM 21. The ingredients were cooked for 20 min at 100 °C (blade speed: 100 rpm), and then the amount of liquid evaporated during boiling was determined by weighing the ingredients before and after boiling. This was then compensated by addition of boiling water, and the ingredients were again cooked at 100 °C for 5 min. The mash was immediately triturated for 40 s (blade speed: 2000 rpm). The product was immediately homogenised through a stainless steel sieve (diameter 1.5 mm).

For preparation of the second type of potato puree, which we have called commercial puree, aseptically-packed commercial dehydrated potato flakes (*Maggi*) were used, and mashed potatoes were then prepared according to label instructions and reconstituted from potato flakes, butter, milk, water and salt ingredients. Following preparation, for both puree types, half of each sample was packed in polyethylene plastic, sealed under light vacuum (−0.05 MPa) on a Multivac packing machine and immediately frozen to −80 °C. The packs were then kept for 1 week in a freezer at −80 °C. Rheological measurements of frozen samples were made after samples had been allowed to thaw overnight in a domestic refrigerator.

Heating of samples

In both fresh and frozen/thawed natural and commercial potato purees, rheological behaviour was evaluated on the samples with temperature ranging from 25–65 °C. Temperatures of 25, 35, 45, 55 and 65 °C were reached in the fresh and frozen/thawed samples by placed them in a CB60VS waterbath (−30 to +110 °C) with a constant product weight:water volume ratio of 1:20. Water and product temperatures were monitored by K-type thermocouples (NiCr/NiAl; −200 to +1000 °C) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of the thermal process control [16].

Rheological measurements

A Bohlin CVR 50 controlled-stress rheometer was used to conduct steady shear and small amplitude oscillatory shear experiments (SAOS) using a plate-plate sensor system with 2 mm gap (PP40, 40 mm) and a solvent trap to minimise moisture loss during tests. Samples were allowed to relax 5 min before conducting rheological measurements as equilibration time after loading the sample on the sensor system. Longer equilibration times were avoided in order to prevent possible sample evaporation during high-temperature measurements. Temperature control was carried out with a Peltier Plate system (−40 to +180 °C). The temperature range studied was not so high as to cause thermally-induced damage to the samples. Flow curves were obtained at shear rates of 0.1–100 s^{−1}, which is the range most relevant to food texture studies [14]. Dynamic shear data were obtained over the range: 0.1–100 rad s^{−1} at very low strains. The applied strains were dependent on product types but mostly below 10^{−3}. Linear viscoelastic domain was determined for each sample from stress sweeps at 1 rad s^{−1}. In preliminary experiments, the effects of three frequencies: 0.1, 1, and 10 rad s^{−1} on linear viscoelastic domain were investigated, and not much difference appeared in the domains obtained at these three frequencies. Bohlin software was used to obtain experimental data and to calculate the phase angle (δ), the complex modulus (G^*), the storage modulus (G'), the loss modulus (G'') and the complex viscosity (η^*) at each test frequency.

Measurement of syneresis

Syneresis was determined by centrifugal force [5, 7, 8, 9, 17]. The centrifuge tubes containing the sample (10 g of puree at 20 °C) were centrifuged at 6000 rpm (corresponding to 15,000×g) for 30 min in a centrifuge (Sorvall RC-5B). Syneresis was expressed as the percentage of liquid separated per total weight of sample in the centrifuge tube [8]. Two replicates were performed for each type of puree studied.

Dry matter

Determinations were made by drying in an oven at 75 °C for 18 h. Samples were weighed using Mettler AT 100 analytical scales accurate to 0.00001 g. The initial weight of each sample was approximately 10 g. Two replicates were performed for each type of puree studied.

Statistical analysis

The effects of sample temperature and freezing/thawing on the different parameters were statistically tested using one-way analysis of variance (ANOVA), and the means were compared by least significant difference (LSD, 99%). Statgraphics software v5.0 (STSC Inc, Rockville, MD, USA) was used in statistical analysis [18].

Results and discussion

Fig. 1a shows example flow curves obtained from frozen/thawed natural and commercial potato purees at 55 °C. In accordance with the classification of time-independent flow behaviour of fluid foods, potato purees show shear-thinning behaviour with yield stress. In this type of fluid, the shear stress curve does not begin at the origin of the shear stress-shear rate plot, and the curve initially increases rapidly but then begins to tail off. Shear-thinning with yield stress behaviour is also exhibited by foods such as tomato concentrates, tomato ketchup, mustard, and mayonnaise [2]. Plots of $\ln \omega$ vs $\ln G'$, $\ln G''$, and $\ln \eta^*$, like those shown in Fig. 1b, confirmed the shear-thinning nature of all of the potato purees, and that G' was higher

than G'' at all values of ω employed. The frequency dependence of G'' was greater than that of G' (particularly at high frequency). Both moduli tend towards an equilibrium value in which the limited dependence of the frequency means that viscoelastic properties can be dominated by the presence of a network arrangement. The shape of the mechanical spectra was similar to that reported for samples of fresh and frozen mashed potatoes and other frozen vegetable purees [4, 5, 6].

For sample temperature and processing effects on the shape of mechanical spectra, linear regressions of $\ln \omega$ vs $\ln G'$ and $\ln G''$ ($G' = K'(\omega)^{n'}$; $G'' = K''(\omega)^{n''}$) data were estimated (Fig. 1b). Table 1 shows the effect of sample temperature on the slopes (n' and n'') and \ln of intercepts ($\ln K'$ and $\ln K''$) of $\ln(\omega)$ vs $\ln(G')$ and $\ln(G'')$ regressions for both fresh and frozen/thawed purees. Table 2 shows the effect of processing (freezing/thawing) at the different sample temperatures on the same parameters for both purees. Correlation coefficients of regressions are not shown, but they were higher for the $\ln(G')$ than for the $\ln(G'')$ in all cases. In both puree types, the behaviour of G'' was less linear than G' (Fig. 1b).

From a structural standpoint, it is known that for true gels $\ln \omega$ vs $\ln G'$ or $\ln G''$ plots have zero slopes [19], while for weak gels and highly concentrated solutions, such plots have positive slopes and G' is higher than G'' over large ranges of ω . Tables 1 and 2 show that the resulting straight lines had small magnitudes of slopes, and in both types of puree, in most cases n'' values were higher than n' values, evidencing the greater frequency dependence of the loss modulus G'' as noted. In addition, as discussed in detail below, magnitudes of η^* were greater than η_a for all magnitudes of shear rates and oscillatory frequencies. This means that the potato purees studied did not behave as true gels, but exhibited weak gel properties [15, 19].

For fresh natural potato puree (Table 1), sample temperature had no significant effect on the \ln of intercepts ($\ln K'$ and $\ln K''$). However, n' increased significantly with sample temperature, whereas n'' decreased significantly with sample temperature, and there were no significant

Fig. 1 a Basic shear diagram of shear rate plotted against steady viscosity and shear stress for frozen/thawed natural and commercial potato purees at 55 °C. **b** Plots of $\ln(\omega)$ against $\ln(G')$, $\ln(G'')$, and $\ln \eta^*$ for a sample of natural potato puree at 25 °C

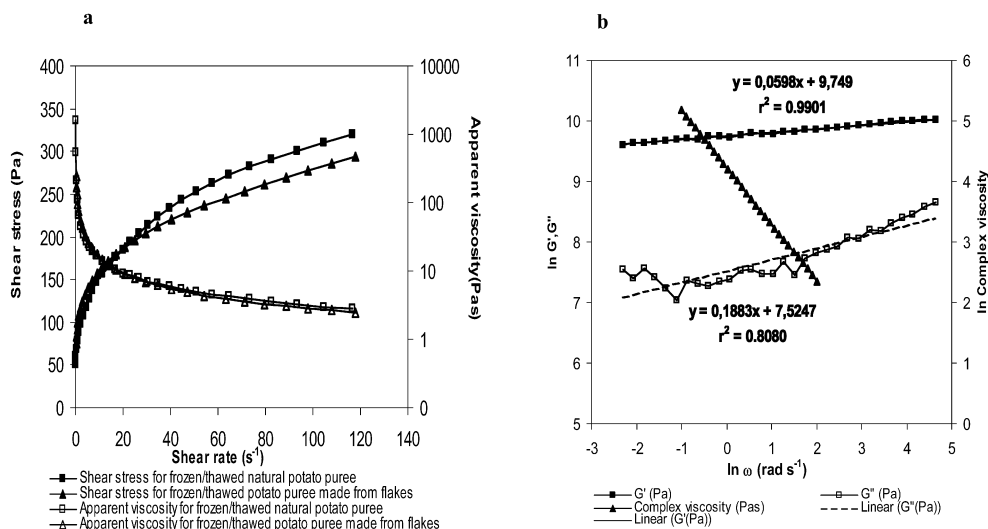


Table 1 Sample temperature effect on the slopes (n' and n'') and \ln of intercepts ($\ln K'$ and $\ln K''$) of $\ln(\omega)$ vs $\ln(G')$ and $\ln(G'')$ regressions for fresh and frozen/thawed natural and commercial potato purees

Temperature (°C)	Fresh natural potato puree				Frozen/thawed natural potato puree				Fresh commercial potato puree				Frozen/thawed commercial potato puree			
	n'	$\ln K'$	n''	$\ln K''$	n'	$\ln K'$	n''	$\ln K''$	n'	$\ln K'$	n''	$\ln K''$	n'	$\ln K'$	n''	$\ln K''$
25																
0.130a	6.617a	0.067a		10.241a	0.185a	0.062a,b	9.792a	0.187a	7.560a	0.078a	9.107a	0.096a	7.520a	0.104a		8.235a,b
35	0.066b	9.756a	0.164a	7.619a	0.068a	8.070a	0.141a	6.489c	0.103a	8.299a		0.114a,b	6.732a	0.064a		9.029b
0.123b					7.235a,b	8.373b,c	0.114a	6.372c	0.103a	7.864a,b		0.111a,b	6.338a	0.057a		7.993c
45	0.058a	9.684a	0.126a	7.645a	0.065a	8.297b,c	0.114a	6.372c	0.103a	7.864a,b		0.111a,b	6.338a	0.057a		7.993c
0.112b	6.041c					8.575b	0.090a	7.164a,b	0.120b	8.040a,b		0.110a,b	6.558a	0.120b		7.895c
55	0.092c	9.814a	0.044b	8.142a	0.117b	6.416b,c	0.084a	6.776b,c	0.128b	7.572b	0.107b	6.328a	0.127b	7.774c	0.119b	6.451b,c
0.133b					0.125b	8.084c	0.078	0.503	0.013	0.681	0.022	0.670	0.022	0.782	0.037	0.908
65	0.114d	9.736a	0.026b	8.405a	0.022	0.487										
LSD (99%)	0.007	0.174	0.065	0.338												

a,b,c,d Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to two frequency sweeps at 1 rad s⁻¹

differences between values at 55 and 65 °C. For fresh commercial puree, sample temperature did not affect $\ln K''$ values, but it did significantly affect $\ln K'$ values, the lowest occurring at 65 °C. As in the case of natural puree, n' increased significantly with temperature, the highest values occurring at 55 and 65 °C. The value of n'' decreased significantly, but there were no significant differences between the values at 35, 45, 55, and 65 °C. Note that n' values were higher in commercial puree than in natural puree, indicating that the commercial puree made from flakes had a weaker gel structure than the natural puree.

For frozen/thawed natural potato puree (Table 1), sample temperature had no significant effect on n'' values, but n' increased significantly with sample temperature. For frozen/thawed commercial puree, sample temperature had a significant effect on both slopes. Values of n' increased significantly with sample temperature; values for 55 and 65 °C did not differ significantly. Values of n'' decreased significantly with sample temperature, with no significant differences between 35, 45, 55, and 65 °C. In both frozen/thawed puree types, sample temperature significantly affected the \ln of intercepts ($\ln K'$ and $\ln K''$), which decreased with temperature.

The results for fresh natural potato puree and fresh and frozen/thawed commercial potato puree showed that the frequency dependence of G' increased and the frequency dependence of G'' decreased with sample temperature. However, when natural puree was processed, the frequency dependence of G'' was independent of sample temperature.

For both puree types, processing did not significantly affect n'' values at the different temperatures (Table 2). For natural puree, processing significantly affected n' values at 55 °C, while for commercial puree the effect on n' values was significant at 35 °C. The differences between n' values in fresh and processed purees were only significant at one temperature per puree. However, the data show that processing affected each puree very differently. In natural purees at the different temperatures studied, n' values were higher and $\ln K'$ and $\ln K''$ values were lower in frozen/thawed purees, which suggests that the structure was weakened by freezing and thawing. On the other hand, in commercial purees, except at 55 °C, n' values in frozen/thawed purees were lower and $\ln K'$ and $\ln K''$ values mostly higher. Therefore, it would appear that freezing and thawing led to the creation of a coarsely aggregated structure in commercial puree.

Sample temperature affected dynamic parameter values for natural and commercial purees respectively (Tables 3 and 4). In fresh natural puree, sample temperature significantly affected only the phase angle, δ and the loss modulus, G'' . Both parameters increased with temperature, evidencing fluidification of the product and a trend towards more Newtonian behaviour. When the temperature was increased, the difference between moduli values (G' and G'') was slightly smaller. However, in frozen/thawed natural potato puree, the sample temperature significantly affected all dynamic parameters (Table 3).

Table 2 Effect of freezing/thawing (processing) on the slopes (n' and n'') and \ln of intercepts ($\ln K'$ and $\ln K''$) of $\ln(\omega)$ vs $\ln(G')$ and $\ln(G'')$ regressions for natural and commercial purees at the different experimental temperatures

Temperature (°C)	Process	Natural potato puree				Commercial potato puree			
		n'	$\ln K'$	n''	$\ln K''$	n'	$\ln K'$	n''	$\ln K''$
25	Fresh	0.062a	9.792a	0.187a	7.560a	0.104a	8.235a	0.130a	6.617a
	Frozen	0.078a	9.107a	0.096a	7.520a	0.067a	10.241a	0.185a	8.070a
LSD (99%)		0.019	1.195	0.148	0.624	0.044	2.445	0.053	2.487
35	Fresh	0.066a	9.756a	0.164a	7.619a	0.103a	8.299a	0.114a	6.732a
	Frozen	0.068a	8.373b	0.141a	6.489a	0.064b	9.029b	0.123a	7.235b
LSD (99%)		0.008	1.238	0.208	1.445	0.020	0.482	0.067	0.111
45	Fresh	0.058a	9.684a	0.126a	7.645a	0.103a	7.864a	0.111a	6.338a
	Frozen	0.065a	8.297b	0.114a	6.372a	0.057a	7.993a	0.112a	6.041a
LSD (99%)		0.074	0.385	0.260	1.050	0.047	2.898	0.109	3.464
55	Fresh	0.092a	9.814a	0.044a	8.142a	0.120a	8.040a	0.110a	6.558a
	Frozen	0.117b	8.575b	0.090a	7.164b	0.120a	7.895a	0.133a	6.416a
LSD (99%)		0.023	0.262	0.133	0.837	0.026	0.564	0.035	0.484
65	Fresh	0.114a	9.736a	0.026a	8.405a	0.128a	7.572a	0.107a	6.328a
	Frozen	0.125a	8.084b	0.084a	6.776b	0.127a	7.774a	0.119a	6.451a
LSD (99%)		0.038	0.936	0.060	1.129	0.066	1.167	0.092	0.925

^{a,b} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to two frequency sweeps at 1 rad s^{-1}

Table 3 Effect of sample temperature on dynamic parameters for fresh and frozen/thawed natural potato puree

Sample	Temperature (°C)	Phase angle δ (°)	Complex modulus G^* (Pa)	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pas)
Fresh natural potato puree	25	5.7a	18744.7a	18650.3a	1871.3a	17721.7a
	35	6.9a	17168.0a	17044.3a	2046.9a	16220.3a
	45	7.1a	16503.3a	16379.0a	2019.6a	15591.3a
	55	9.2b	18798.0a	18554.3a	3011.0b	17704.3a
	65	12.2c	19112.0a	18678.3a	4047.5c	18066.0a
	LSD (99%)	1.42	2827.85	2836.34	391.68	3920.40
Frozen/thawed natural potato puree	25	9.9b,c	11082.7a	10925.6a	1846.6a	10553.8a
	35	7.6a,b	4589.2b	4548.7b	607.5c	4337.6b
	45	7.0a	4020.1b	3989.9b	490.7c	3788.8b
	55	11.0c,d	5575.1b	5470.9b	1067.2b	5255.7b
	65	12.9d	3766.5b	3671.4b	841.3b,c	3564.2b
	LSD (99%)	2.32	3971.06	3965.05	415.28	4390.48

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to two frequency sweeps at 1 rad s^{-1}

G^* , G' and η^* decreased with temperature, although for these parameters the differences between values were only significant in the case of 25 °C versus other temperatures. Note the slight increase in the values of G^* , G' , G'' , and η^* at 55 °C with respect to values obtained at 45 °C. Phase angle and G'' decreased with temperature up to 45 °C, and thereafter both parameters increased. The highest δ and G'' values were recorded at 65 and 55 °C respectively, again indicating fluidification of the product with increased temperature. The results show that the effect of sample temperature on dynamic parameters was more significant in processed natural puree than in the fresh product, possibly because the gel structure is weaker after freezing.

In fresh commercial puree (Table 4), unlike the natural purees, sample temperature did not significantly affect G'' . Phase angle increased significantly with temperature, and G^* , G' , and η^* decreased significantly, again indicating fluidification of the product with increasing sample temperature. As in the case of frozen/thawed natural puree, G^* , G' , G'' , and η^* values were higher at 55 °C than at 45 °C. Even in fresh natural puree, although dif-

ferences were not significant, values of G^* , G' , and η^* clearly decreased up to 45 °C then increased at 55 and 65 °C (Table 3). Gelatinisation of potato starch grains occurs in a temperature range of 50–60 °C according to the variety [20, 21]. Potato purees are starchy foods, and it has been stated that rheological properties of starch dispersions are based on the mass fraction of starch granules [2]. Results suggest that this increase of dynamic parameters at 55 °C could be related to the onset of gelatinisation of the potato starch grains present in the purees.

In frozen/thawed commercial puree, the sample temperature also significantly affected all dynamic parameters (Table 4). δ increased with temperature, although there was no significant difference between 55 and 65 °C. On the other hand, the three moduli and complex viscosity decreased significantly with increased temperature, clearly indicating temperature-related fluidification of the sample. The lowest values of G^* , G' , and η^* were recorded at 65 °C, although these values did not differ significantly from the values at 45 and 55 °C. However, in processed commercial puree, no increase in G^* , G' , and η^* was detected at 55 °C with respect to values at 45 °C.

Table 4 Effect of sample temperature on dynamic parameters for fresh and frozen/thawed commercial potato puree

Sample	Temperature (°C)	Phase angle δ (°)	Complex modulus G^* (Pa)	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pas)
Fresh commercial potato puree	25	10.1a	4527.1a	4458.0a	786.4a	4300.4a
	35	11.1a	4031.1a,b	3955.8a,b	775.2a	3796.8a,b
	45	11.5a	2670.6b,c	2616.6b,c	534.4a	2518.7b,c
	55	11.8a	3290.8a–c	3221.4a–c	671.5a	3104.8a–c
	65	14.8b	2114.1c	2044.2c	537.3a	1996.5c
	LSD (99%)	2.03	1630.24	1613.33	259.27	1693.75
Frozen/thawed commercial potato puree	25	6.0a	27880.7a	27727.3a	2904.3a	26304.0a
	35	7.7a	8544.0b	8467.5b	1130.3b	8071.0b
	45	6.7a	3147.1c	3124.8c	373.07c	2970.4c
	55	11.7b	2807.6c	2748.9c	570.61c	2648.9c
	65	13.6b	2639.3c	2565.6c	619.51c	2496.1c
	LSD (99%)	1.96	2171.51	2179.78	410.69	2367.55

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to two frequency sweeps at 1 rad s⁻¹

Table 5 Effect of freezing/thawing (processing) on dynamic parameters for natural potato puree at various experimental temperatures

Temperature (°C)	Process	Phase angle δ (°)	Complex modulus G^* (Pa)	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pas)
25	Fresh	5.7a	18744.7a	18650.3a	1871.3a	17721.7a
	Frozen	9.9b	11082.7a	10925.6a	1846.6a	10553.8a
	LSD (99%)	3.79	9626.28	9624.51	839.19	11204.20
35	Fresh	6.9a	17168.0a	17044.3a	2046.9a	16220.3a
	Frozen	7.6a	4589.2b	4548.7b	607.5b	4337.6b
	LSD (99%)	2.10	2580.27	2602.19	453.39	4129.17
45	Fresh	7.1a	16503.3a	16379.0a	2019.6a	15591.3a
	Frozen	7.0a	4020.1b	3989.9b	490.75b	3788.8b
	LSD (99%)	1.12	2124.41	2096.01	425.65	3590.38
55	Fresh	9.2a	18798.0a	18554.3a	3011.0a	17704.3a
	Frozen	11.0a	5575.1b	5470.9b	1067.2b	5255.7b
	LSD (99%)	4.2972	3640.60	3666.50	650.28	1594.49
65	Fresh	12.2a	19112.0a	18678.3a	4047.5a	18066.0a
	Frozen	12.9b	3766.5b	3671.4b	841.3b	3564.2b
	LSD (99%)	0.69	2871.65	2845.89	452.20	4969.55

^{a,b} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to two frequency sweeps at 1 rad s⁻¹

One possible explanation is that after processing, the mass fraction of potato starch grains in commercial puree was too low for their rheological behaviour to be affected by gelatinisation.

Tables 5 and 6 show the effect of processing on dynamic parameters for natural and commercial purees respectively, at the different sample temperatures studied. In fresh natural puree, the values of G^* , G' , G'' , and η^* were lower in frozen/thawed sample at all of the experimental temperatures. Again this indicates that processing weakened the structure of natural puree at all of the experimental temperatures, producing a far more diluted dispersion. On the other hand, if we compare the values of the dynamic parameters at the various temperatures in fresh and frozen/thawed commercial purees (Table 6), we find that, except at 55 °C, these values were consistently higher in purees after processing – further evidence that the processing of the commercial puree led to a coarsely aggregated structure. These results contradict the findings of Alvarez and Canet [5] in the same commercial purees. On the basis of measurements at 25 °C, these authors reported that dynamic moduli were significantly lower in

samples that had been frozen than in unprocessed samples. Given that their samples were air-thawed in the same way as in the present study, the difference in rheological behaviour may in principle be attributed to two factors. First is the type of geometry used in the rheological tests. Alvarez and Canet [5] used a helical ribbon, applying the Couette analogy as stated by Ait-Kadi et al [22], whereas in the present study, a parallel plate geometry was used by the authors. Certainly, we found that in frozen/thawed commercial puree there was outward migration of liquid components of the sample by placing the product at 25 °C in the parallel plate geometry. Possibly, in response to the damage caused by freezing to the structure of the product, this low temperature facilitates the separation of liquid components of the sample under a slight compression. This loss of liquids before testing may therefore in part be responsible for the fact that the parameters at 25 °C increased in frozen/thawed commercial puree with respect to those obtained in fresh puree samples. However, the latter statement would not be applicable to the commercial puree for the other temperatures used, since when increasing sample temperature, other phenomena related to

Table 6 Effect of freezing/thawing (processing) on dynamic parameters for commercial potato puree at various experimental temperatures

Temperature (°C)	Process	Phase angle δ (°)	Complex modulus G^* (Pa)	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pas)
25	Fresh	10.1a	4527.1a	4458.0a	786.4a	4300.4a
	Frozen	6.0b	27880.7b	27727.3b	2904.3b	26304.0b
LSD (99%)		2.74	5490.00	5489.14	912.92	5877.93
35	Fresh	11.1a	4031.1a	3955.8a	775.2a	3796.8a
	Frozen	7.7a	8544.0b	8467.5b	1130.3a	8071.0b
LSD (99%)		3.67	1467.08	1486.55	468.13	1941.07
45	Fresh	11.5a	2670.6a	2616.6a	534.4a	2518.7a
	Frozen	6.7b	3147.1a	3124.8a	373.1a	2970.4a
LSD (99%)		1.56	2385.02	2361.00	347.51	2225.50
55	Fresh	11.8a	3290.8a	3221.4a	671.5a	3104.8a
	Frozen	11.7a	2807.6b	2748.9b	570.6a	2648.9a
LSD (99%)		2.73	448.63	441.15	163.99	562.42
65	Fresh	14.8a	2114.1a	2044.2a	537.3a	1996.5a
	Frozen	13.6a	2639.3a	2565.6a	619.5a	2496.1a
LSD (99%)		3.33	837.82	821.72	209.24	1050.32

^{a,b} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to two frequency sweeps at 1 rad s^{-1}

Table 7 Syneresis percentages at $15,000 \times g$, dry matter for potato purees

Potato puree type	Syneresis (%)	Dry matter (%)
Fresh natural potato puree	17.800a	18.499a
Frozen/thawed natural potato puree	22.750a	19.448a,b
Fresh commercial potato puree	0.015b	20.018b,c
Frozen/thawed commercial potato puree	14.750a	20.491c
LSD (99%)	8.149	1.023

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$

starch gelatinisation seem to mask damage caused by freezing, and the outward migration of liquid components of the sample was not detected. Anyway, there is a second factor that could at least partially explain the differences between our results and the cited authors' results – that is, the freezing rate applied when processing the purees. Alvarez and Canet [5] froze the product slowly in a chest freezer at -24°C , and pointed out that with freezing/thawing, the purees became highly diluted intercellular dispersions of broken starch grains. In the present study, however, the products were frozen rapidly in a chest freezer at -80°C , and this could explain why their structure was affected so differently by processing. Table 7 shows syneresis and dry matter percentages obtained in this study for all potato purees, which can be used to compare the degree of structural damage caused by processing in the potato purees. It should be noted that the percentage of syneresis is much higher in fresh natural puree than in fresh commercial puree. At the same time, the percentage of dry matter was significantly lower in natural than in commercial puree, justifying why in the same centrifugation conditions the percentage of syneresis was higher in the natural than in the commercial puree. Nevertheless, although the extent of syneresis was higher in frozen/thawed natural puree than in frozen/thawed commercial

puree, the difference from the corresponding fresh product was much greater in the latter case (14.73% versus 5.95%). This shows that natural puree is less able than commercial puree to retain liquid components, but that the effect of freezing and thawing as performed was more deleterious in the commercial puree. Further studies of the effects of freezing and thawing rates on the rheological behaviour and structure of these purees are now being conducted to help elucidate these hypotheses.

Another of the goals of this study was to search for relationships between dynamic viscoelastic properties and steady-state rheological properties. We observed that there was considerable deviation between the $\log \dot{\gamma}$ vs $\log \eta_a$ and $\log \omega$ vs $\log \eta^*$ data for all of the potato purees, and that the complex viscosity was greater than the steady viscosity. This means that all the purees studied did not obey the Cox-Merz rule (equal magnitudes of η_a and η^* at equal values of $\dot{\gamma}$ and ω). And yet, although the Cox-Merz rule was not followed in all of the cases, there were still differences between the purees. For fresh natural puree at all temperatures, the two lines were parallel to each other, suggesting a linear relationship between complex viscosity and steady viscosity. Therefore, when ω was multiplied by a shift factor (α), the two sets of data could be made to follow a single line (Figs. 2a and 2b). For this reason, empirical constants of non-linear regression were not calculated for fresh natural potato puree (Table 8). In fresh commercial puree, on the other hand, there was no clear linear relationship between complex viscosity and apparent viscosity (Figs. 2c and 2d). For these cases, multiplicative constants C and power indexes α were estimated for non-linear relationships between viscosities [14], and therefore shift factors of linear regressions were not estimated for fresh commercial potato puree (Table 8). Here again, the difference in the relationship found between the viscosities for both types of puree indicate differences in nature and structural organisation. After processing, the linearity or otherwise

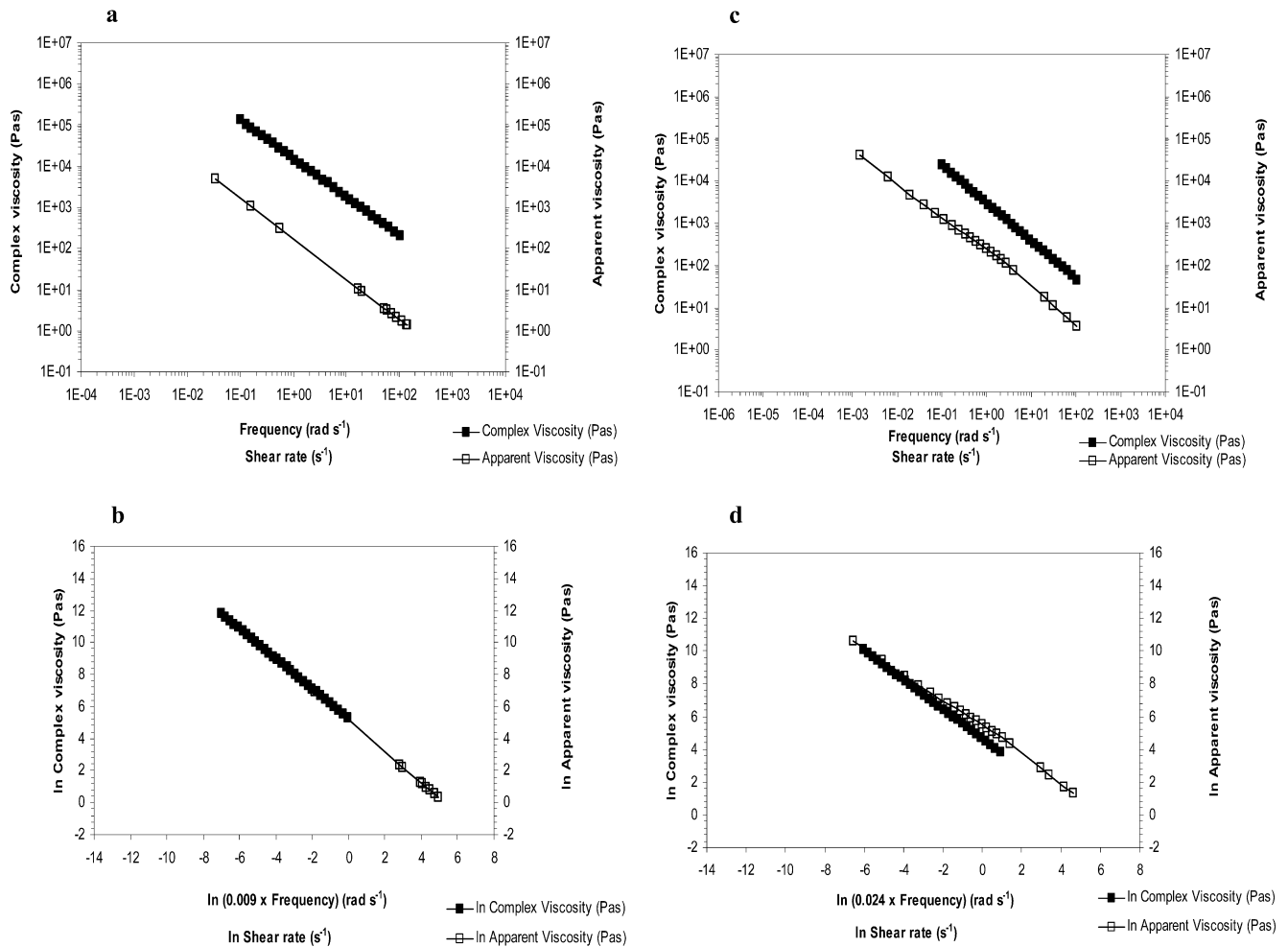


Fig. 2 **a** Plots of $\log(\dot{\gamma})$ against $\log(\eta_a)$ and $\log(\omega)$ against $\log(\eta^*)$ for natural potato puree at 45 °C. **b** Modified Cox-Merz plot for natural potato puree at 45 °C. $\alpha=0.009$ is the shift factor for ω . **c** Plots of $\log(\dot{\gamma})$ against $\log(\eta_a)$ and $\log(\omega)$ against $\log(\eta^*)$ for

commercial potato puree made from dehydrated flakes at 25 °C. **d** Modified Cox-Merz plot for commercial potato puree made from dehydrated flakes at 25 °C. $\alpha=0.024$ is the shift factor for ω

of the relationship between viscosities in both puree types was dependent on sample temperature.

It can be observed from Table 8 that the range of shift factors for correcting the frequency in fresh natural puree was relatively narrow: 0.005–0.009; the average value of the shift factor for these samples was 0.0068. Rao and Cooley [15] obtained a similar average shift factor (0.0074) for samples of tomato concentrate at 40 °C. Therefore, for fresh natural potato puree at all temperatures, from dynamic shear data and tabulated shift factors, it would be possible to estimate steady shear data from dynamic shear data, and vice versa. For fresh commercial puree, the difference between viscosities was greatest at 65 °C (highest value of C). C values ranged from 2.150 at 25 °C to 21.120 at 65 °C. The power indices ranged from 1.129 at 65 °C to 1.310 at 25 °C. Bistany and Kokini [14] presented values of the multiplicative constant (C) and the power index (α) for several commercial food samples. The power index ranged from 0.75 for whipped cream cheese to 1.40 for cool whip. For stick butter and marshmallow fluff, they found a linear rela-

tionship between viscosity functions, with a power index very close to 1. It must be noted, however, that small-amplitude dynamic properties for fresh commercial puree cannot be used directly to predict changes in texture perceived in the mouth, due to the non-linear relationship between these properties and steady-shear measurements [14].

In frozen/thawed natural puree, the relationship between viscosities was clearly non-linear at 25, 35 and 45 °C. C values were similar to those reported by Bistany and Kokini [14] in stick margarine. The largest difference between viscosities was recorded in samples processed at 35 °C (higher value of C). However, with increasing temperature (at 55 and 65 °C), the relationship between viscosities was clearly linear, so that only the shift factors for linear regression were obtained. Finally, in frozen/thawed commercial puree, the relationship between steady and complex viscosities was again clearly linear at 25 and 35 °C, and clearly non-linear only at 45 °C. At 55 and 65 °C, the plots of the viscosities did not clarify whether the relationship was linear or not; therefore, the

Table 8 Shift factors (α) and empirical constants of modified Cox-Merz rules for fresh and frozen/thawed natural and commercial potato purees

Temperature (°C)	Fresh natural potato puree	Fresh commercial potato puree		
	Linear regression	Non-linear regression		
	Shift factor, α	Multiplicative constant, C	Power index, α	Determination coefficient, r^2
25	0.008	2.150	1.310	0.998
35	0.005	6.134	1.224	0.999
45	0.009	11.002	1.144	0.999
55	0.005	9.040	1.131	0.999
65	0.007	21.120	1.129	0.998
Frozen/thawed natural potato puree				
25	-	33.062	0.901	0.940
35	-	39.834	1.190	0.999
45	-	31.199	1.191	0.999
55	0.008	-	-	-
65	0.014	-	-	-
Frozen/thawed commercial potato puree				
25	0.020	-	-	-
35	0.015	-	-	-
45	-	13.276	1.349	0.999
55	0.020	18.927	1.071	0.999
65	0.020	17.419	1.077	0.999

empirical constants of the non-linear fits were also derived (Table 8). In fact, values show that the power indexes are very close to 1, and therefore the relationships may be considered linear. As pointed out from the strain amplitudes that were applied for obtaining mechanical spectra, shift factors were slightly higher in frozen/thawed commercial purees than in natural purees, and lower in the processed products than in the fresh ones. Besides, the applied strains were quite close to the tabulated α values. Doraiswamy et al [23] presented a theoretical treatment for data on suspensions of synthetic polymers. They suggested that by using an effective shear rate, that is equal to the product of the amplitude of the strain (γ_m) and angular frequency (ω), the Cox-Merz rule could be applied to products exhibiting yield stresses. Mas and Magnin (1997) and Servais and Manson (1999) validated this non-empirically modified Cox-Merz rule for different complex fluids [24, 25]. In this study, the shift factors from linear fits for potato purees can be used to calculate effective shear rates, offering the opportunity to test this rule for potato purees. The fact that dynamic experiment alone could give us complete rheological information about the potato purees would be of practical relevance since dynamic measurements are significantly easier to perform than steady state shearing experiments. Additional studies are needed on potato puree to extend the results of this work.

Conclusions

The potato purees studied all exhibited weak gel properties, but the gel structure was much weaker in commercial puree made from dehydrated flakes than in natural puree. The results show that sample temperature affected the shape of the mechanical spectra in fresh natural potato puree and fresh and frozen/thawed commercial potato

puree. In these products, the frequency dependence of G' increased and the frequency dependence of G'' decreased with increasing sample temperature. The effect of processing was completely different in each type of puree. Freezing and thawing weakened the structure of natural puree, but resulted in a coarsely aggregated structure in commercial puree. The effect of sample temperature on dynamic parameters was more significant in both processed purees. The rise in dynamic parameter values at 55 °C could be related to the onset of gelatinisation of the potato starch grains present in the systems. The percentage of syneresis was higher in natural potato puree than in commercial puree, although the negative effect was greater in the latter. The relationship between steady-shear rheological properties and small-amplitude dynamic viscoelastic properties was linear in natural potato puree and non-linear in commercial potato. In frozen/thawed purees, the linearity or otherwise of the relationship between viscosities was dependent on sample temperature. This suggests that material properties obtained from small-amplitude dynamic viscoelastic properties in potato purees can be useful after a proper correlation between the relevant steady-shear material properties.

Acknowledgements The authors wish to thank to the CICyT for financial support (AGL2001-2290).

References

1. Kyereme M, Scott AH, Brian EF (1999) J Food Process Eng 22:235–247
2. Rao MA (1999) Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. In: Barbosa-Cánovas GV (ed). Rheology of fluid and semisolid foods, principles and applications. Aspen, Gaithersburg, MD, pp 25–59
3. Willard MJ, Hix VM, Kluge G (1987) Dehydrated mashed potatoes – potato flakes. In: Talburt WF, Smith O (eds) Potato processing. Van Nostrand Reinhold, New York, pp 13

4. Alvarez MD, Canet W (1999) *Eur Food Res Tech* 209:335–342
5. Alvarez MD, Canet W (2001) *Lebensm Wiss Technol* 34:549–555
6. Alvarez MD, Canet W (2001) *Eur Food Res Tech* 213:30–37
7. Kim HR, Eliasson AC (1988) *J Texture Stud* 24:199–213
8. Eliasson AC, Kim HR (1992) *J Texture Stud* 23:279–295
9. Kim HR, Muhrbeck P, Eliasson AC (1993) *J Sci Food Agr* 61:109–116
10. Faulks RM, Griffiths, NM (1983) *J Sci Food Agr* 34:979–986
11. Shomer I (1995) *Carbohydr Polym* 26:47–54
12. Cox WP, Merz EH (1958) *J Polym Sci* 28:619–628
13. Da Silva JAL, Rao MA (1992) Viscoelastic properties of food gum dispersions. In: Rao MA, Steffe JF (eds) *Viscoelastic properties of foods*. Elsevier, London
14. Bistany KL, Kokini JL (1983) *J Rheol* 27:605–620
15. Rao MA, Cooley HJ (1992) *J Texture Stud* 23:415–425
16. Rico R, Alvarez MD, Canet W (1995) *Eurofach Electrón* 231:60–65
17. Khan AA, Vincent JFV (1996) *J Texture Stud* 27:143–157
18. STSC (1988) *Statgraphics user's guide*. STSC Inc, Rockville, MD
19. Ross-Murphy SB (1984) Rheological methods. In: Chan HWS (ed) *Biophysical methods in food research*. Blackwell, London
20. Briant AM, Personius CJ, Cassel EG (1945) *Food Res* 10:437–444
21. Suzuki A, Shibamura K, Takeda Y, Abe J, Hizukuri S (1994) *J Appl Glycosci* 41:425–432
22. Ait-Kadi A, Marchal P, Chrissemant AS, Bousmina M, Choplin L (1997) Mixer-type rheometry for complex fluids. In: Advani SG, Siginer DA (eds) *Proc American Society of Mechanical Engineers (ASME)*, Dallas, TX, 16–21 November 1997, FED-vol 243, MD-vol 78. Canadian Rheology Group, Quebec City, pp 159–170
23. Doraiswamy D, Mujumdar AN, Tsao I, Beris AN, Danforth SC, Metzner AB (1991) *J Rheol* 35:647–685
24. Mas R, Magnin A (1997) *Rheol Acta* 36:49–55
25. Servais C, Manson, JAE (1999) *J Rheol* 43:1019–1032

CAPÍTULO I.2

Comparación de métodos para determinar el umbral de fluencia en puré de patata: Efecto de la temperatura y la congelación

“Comparisons of methods for measuring yield stresses in potato puree: effect of temperature and freezing”

En este trabajo se aplican y comparan siete métodos diferentes de determinación del umbral de fluencia, comúnmente utilizados en suspensiones concentradas, a dos tipos de puré de patata, uno natural elaborado a partir de tubérculos de patata fresca (cv. *Kennebec*) y otro denominado comercial, reconstituido a partir de copos desecados. Los umbrales de fluencia se determinaron tanto en los productos frescos como en aquellos sometidos a un proceso de congelación y descongelación, estudiándose también el efecto de la temperatura de la muestra en los diferentes umbrales medidos. Los purés de patata evidenciaron ajustarse más significativamente al comportamiento de flujo de Herschel–Bulkley, por lo que los resultados evidenciaron que puede considerarse más fiable y fidedigna la determinación del umbral de fluencia de los mismos mediante la extrapolación de las curvas de flujo asumiendo que los purés siguen el modelo de Herschel–Bulkley que cuando se asume que las curvas de flujo siguen los modelos de Bingham o Casson. Se utilizaron ensayos dinámicos para la determinación del umbral de fluencia de los productos, usando dos procedimientos distintos pero que resultaron ser excesivamente tediosos y no siempre aplicables. Se observó una correlación muy alta entre los umbrales de fluencia de los productos estimados desde los modelos de Herschel–Bulkley y aquellos procedentes de la opción directa para su cálculo disponible en el software del reómetro Bohlin ($R^2 = 0,8735$), lo que permitió concluir que ésta última es una herramienta muy adecuada para la medida directa y sencilla de esta propiedad en purés de patata. La temperatura de la muestra afectó más significativamente los umbrales de fluencia de los productos congelados que aquellos de los productos recién elaborados. A igualdad de temperatura, el procesamiento disminuyó los umbrales de fluencia del puré de patata natural e incrementó los correspondientes al puré de patata comercial, evidenciando así que sus estructuras responden de forma distinta a las operaciones integrantes del proceso de congelación.

Comparisons of methods for measuring yield stresses in potato puree: effect of temperature and freezing

W. Canet, M.D. Alvarez *, C. Fernández, P. Luna

Department of Plant Foods Science and Technology, Instituto del Frio-CSIC, José de Novais no. 10, E-28040 Madrid, Spain

Received 23 January 2004; accepted 20 May 2004

Abstract

Seven methods for determining yield stress of concentrated suspensions were applied to fresh and frozen/thawed natural and commercial purees at different temperatures, and results were compared. Since potato puree was consistent with Herschel–Bulkley flow behaviour, yield stress was more reliably determined by extrapolation of the flow curves assuming Herschel–Bulkley model than Bingham and Casson models. Methods for determining yield stress by dynamic rheological tests were tedious and are not always applicable. Given the high correlation between Herschel–Bulkley yield stress and that as determined by Bohlin option ($R^2=0.8735$), Bohlin's "Yield stress option" appears to be highly useful for direct measurement of this property in potato puree. Temperature influenced yield stresses more in frozen than in fresh purees, both natural and commercial. At equal temperatures, processing reduced yield stresses in natural puree but increased them in commercial puree, showing that their structures were not affected in the same way.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Steady shear; Dynamic rheological test; Flow curve; Yield stress; Freezing; Sample temperature

1. Introduction

Many commercially valuable foods like apple sauce and tomato paste are concentrated dispersions of insoluble matter in aqueous media. Their rheological behaviour, especially yield stress, is important for industrial handling, storage, processing and transport of concentrated suspensions (Rao, 1987). Yield stress means the stress that must be exerted simply to move one fluid layer past another (Charm, 1962), and it plays a role in the coating of solid surfaces. In terms of the strength of the coherent network structure, it is the force per unit area required to achieve breakdown of the structure followed by the cleavage of network bonds or linkages con-

necting the flow units (Durán & Costell, 1982; Qiu & Rao, 1988).

Several methods have been employed for the determination and comparison of the yield stress of food suspensions, but most magnitudes of yield stress are determined by extrapolation of shear rate-shear stress data according to several flow models such as those of Casson, Herschel–Bulkley and Mizrahi-Berk (Missaire, Qiu, & Rao, 1990; Qiu & Rao, 1988; Rao & Cooley, 1983). Models that account for yield stress are known as viscoplastic models (Bird, Dai, & Yarusso, 1982). The vane method, which is relatively easily to use for direct determination of yield stress, has been employed in several studies on food and non-food suspensions (Qiu & Rao, 1988; Steffe, 1992a; Yoo, Rao, & Steffe, 1995; Yoshimura, Prud'homme, Princen, & Kiss, 1987). The technique of stress relaxation, if properly utilised, can also be very useful for measurement of the yield stress of moderately concentrated solutions (Nguyen & Boger,

* Corresponding author. Tel.: +34 91 549 23 00; fax: +34 91 549 36 27.

E-mail address: ifrat44@if.csic.es (M.D. Alvarez).

1983). With the availability of automated rheometers, dynamic rheological tests can also be used to determine yield stresses of food and non-food suspensions (Hoffmann & Rauscher, 1993; Qiu & Rao, 1988; Steffe, 1992a, 1992b; Yoo et al., 1995; Yoshimura et al., 1987).

For example, Yoo and Rao (1995) determined yield stresses of tomato concentrates using the vane method, the Casson model and dynamic rheological data. Magnitudes of vane yield stress were higher than using other methods. Missaire et al. (1990) determined yield stresses of 40 model suspensions of apple pulp particles, 13 commercial food suspensions and 11 prepared apple sauce samples by the vane method, Casson model and Bingham method. The latter entails extrapolation of the straight-line portion of shear rate-shear stress data as suggested by Michaels and Bolger (1962). For unstructured apple pulp suspensions, magnitudes of vane yield stress and Casson yield stresses were nearly equal, but for structured commercial and prepared apple sauce samples, magnitudes of vane yield stress were higher than Casson yield stresses. In apple sauce, magnitudes of yield stress determined by the vane method were higher than those obtained by extrapolation of the Herschel-Bulkley or Mizrahi-Berk flow models, but they were nearly equal to the magnitudes of yield stress obtained by the Bingham method (Qiu & Rao, 1988). Durán and Costell (1982) interpreted magnitudes of yield stress by the Bingham method to indicate the extent to which pseudoplastic flow occurs and employed them to compare four apricot puree samples.

Tung, Speers, Britt, Owen, and Wilson (1990), also observed that yield stresses of salad dressings, mayonnaise, and chocolate determined by the vane method were nearly twice those determined using the Casson model. In contrast, Yoshimura et al. (1987) employed three techniques for measuring yield stresses: concentric cylinder, parallel disk and vane methods on model oil-in-water emulsions. They obtained comparable magnitudes, with no one technique consistently giving higher or lower values for the yield stress than any other, and concluded that the model oil-in-water emulsions were probably not structured emulsions.

The concept of structure relates to the organization of a number of similar or dissimilar elements, their binding into a unity and the interrelationships between the individual elements and their grouping (Raeuber & Nikolaus, 1980). Because considerable effort is expended in texturizing foods by various methods such as the application of heat (e.g., cooking of fruits and vegetables for pureed foods), yield stresses as determined by different methods can be used to study the role of structure.

The main objectives of the present study were (1) to determine, compare and correlate the yield stresses of two different potato puree types obtained by seven established methods, and (2) to study the effect of sam-

ple temperature and freezing on the magnitudes of the yield stresses. A secondary objective was to seek linear relationships between other flow model parameters.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of samples

For preparation of the first type of potato puree, which we have called natural puree, fresh potato tubers (cv. Kennebec), from Galicia (Spain), were selected. Tubers were manually washed, peeled and diced. Natural potato purees were then prepared from 395 g of potatoes, 150 ml of milk, 100 ml of water and 5 g salt using a Thermomix TM 21. The ingredients were cooked for 20 min at 100 °C (blade speed: 100 rpm), and then the amount of liquid evaporated during boiling was determined by weighing the ingredients before and after boiling. This was then compensated by addition of boiling water and the ingredients were again cooked at 100 °C for 5 min. The mash was immediately triturated for 40 s (blade speed: 2000 rpm). The product was immediately homogenised through a stainless steel sieve (diameter 1.5 mm).

For preparation of the second type of potato puree, which we have called commercial puree, aseptically packed commercial dehydrated potato flakes (*Maggi*) were used and mashed potatoes were then prepared according to label instructions and reconstituted from potato flakes, butter, milk, water and salt ingredients. Following preparation, in both puree types, half of each sample was packed in polyethylene plastic, sealed under light vacuum (−0.05 MPa) on a Multivac packing machine and immediately frozen to −80 °C. The packs were then kept for 1 week in a freezer at −80 °C. Rheological measurements of frozen samples were made after samples had been allowed to thaw overnight in a domestic refrigerator.

2.2. Heating of samples

In both fresh and frozen/thawed natural and commercial potato purees, rheological behaviour was evaluated on the samples with temperature ranging from 25 to 65 °C. Temperatures of 25, 35, 45, 55 and 65 °C were reached in the fresh and frozen/thawed samples by placing them in a CB60VS waterbath (−30 to +110 °C) with a constant product weight:water volume ratio of 1:20. Water and product temperatures were monitored by K-type thermocouples (NiCr/NiAl; −200 to +1000 °C) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of the thermal process control (Rico, Alvarez, & Canet, 1995).

2.3. Rheological measurements

A Bohlin CVR 50 controlled-stress rheometer was used to conduct steady shear and small amplitude oscillatory shear experiments (SAOS) using a plate–plate sensor system with 2 mm gap (PP40, 40 mm) and a solvent trap to minimize moisture loss during tests. Samples were allowed to relax 5 min before conducting rheological measurements such as equilibration time after loading the sample on the sensor system. Longer equilibration times were avoided in order to prevent sample evaporation during high-temperature measurements. Temperature control was carried out with a Peltier Plate system (−40 to +180 °C). The temperature was not so high as to cause thermally induced damage to the samples. Each curve presented is a typical one out of two run.

2.3.1. Steady shear and yield stress data

Flow curves were obtained at shear rates of 0.1–100 s^{−1} approximately, which is the range of interest in food texture studies (Bistany & Kokini, 1983). Data were fitted to the Bingham (1), Casson (2), Herschel–Bulkley (3) and Power law (4) models (Qiu & Rao, 1988; Rao, 1999). Models for time-dependent flow behaviour were not considered in this study. Bingham, Casson and Herschel–Bulkley yield stresses were obtained respectively by extrapolation of shear rate–shear stress data according to flow models (1)–(3). The Bingham model uses a linear relationship between shear stress and shear rate to obtain the yield stress value, while the Casson and Herschel–Bulkley models assume a non-linear relationship between shear stress and shear rate to obtain the yield stress values:

$$\sigma - \sigma_{0B} = \eta' \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\sigma^{0.5} = K_{0c} + K_c (\dot{\gamma})^{0.5} \quad (2)$$

$$\sigma - \sigma_{0H} = K_H (\dot{\gamma})^{n_H} \quad (3)$$

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

In Eq. (1), σ_{0B} is the Bingham yield stress and η' is called the Bingham plastic viscosity. In Eq. (2), the Casson yield stress is calculated as the square of the intercept, $\sigma_{0c} = K_{0c}^2$ and the Casson viscosity is $\eta_c = K_c^2$. In Eq. (3), K_H is consistency index (Pa s ^{n_H}), n_H is the flow behaviour index (–) and σ_{0H} is the yield stress. In Eq. (4), K is the consistency index (Pa s ^{n}) and n is the flow behaviour index (–). For all models, σ is the shear stress (Pa) and $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s^{−1}).

Bohlin also obtained yield stress using Bohlin “Yield stress option” (σ_{0BO}) through the viscometry stress ramp test, which involves applying a gradually increasing stress and monitoring the instantaneous viscosity for an inflexion of the curve: i.e. the onset of flow (Fig.

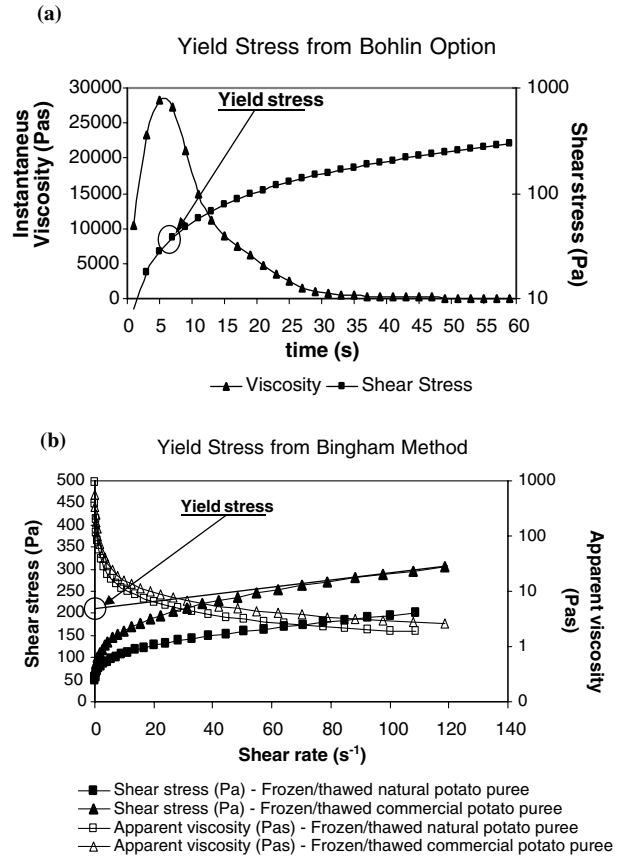


Fig. 1. (a) Yield stress from the Bohlin “Yield Stress Option”. Curve corresponds to frozen/thawed natural potato puree at 45 °C and (b) yield stress from the Bingham Method. Flow curves correspond to frozen/thawed natural and commercial potato puree at 65 °C.

1a). Besides, yield stress was obtained by direct extrapolation of the straight-line portion of shear rate–shear stress data (σ_{0BM}) in accordance with Michaels and Bolger (1962) (Fig. 1b). This way of obtaining yield stress is known and is referred to as the Bingham method in this work.

2.3.2. Yield stress from dynamic shear data

Magnitudes of storage modulus G' and loss modulus G'' were determined for each sample from stress sweeps at 1 rad s^{−1}. In preliminary experiments, the effects of three frequencies: 0.1, 1, and 10 rad s^{−1} on linear viscoelastic domain were investigated, and not much difference appeared in the domains obtained at these three frequencies. As the strain was increased, G' and G'' remained relatively constant until at a critical value of strain the magnitude of G' decreased sharply and that of G'' increased sharply (Fig. 2a). The magnitude of G' at the critical strain value was recorded as the experimental yield value (σ_{Ge}) (Yoo & Rao, 1995).

The magnitudes of complex viscosity as a function of dynamic frequency, $\eta^*(\omega)$ and steady shear viscosity as a function of shear rate, $\eta(\dot{\gamma})$, are apparently equal only

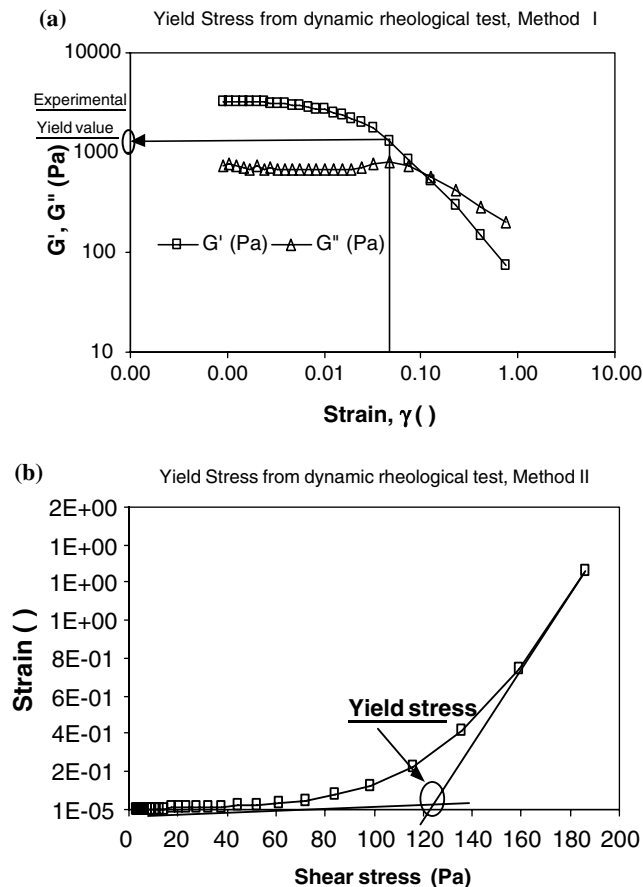


Fig. 2. (a) Yield stress from dynamic rheological test plotting strain versus G' and G'' and (b) yield stress from dynamic rheological test plotting shear stress versus strain. Curves correspond to fresh commercial potato puree at 55 °C.

in the case of a few polymer solutions: i.e., they follow the empirical Cox–Merz rule. For some of the potato purees studied, a modified Cox–Merz rule was found to be applicable to

$$\eta^*(\alpha\omega) = \eta(\dot{\gamma})|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (5)$$

In Eq. (5): η^* is the complex viscosity, α is the shift factor for correcting the frequency, ω is the frequency, η_a is the apparent or steady viscosity and $\dot{\gamma}$ is the shear rate.

In separate experiments, frequency sweeps over the range 0.1–100 rad s⁻¹ were conducted in the linear viscoelastic domain, and shift factors (α) for Cox–Merz plots were determined from plots of steady shear viscosity shear rate and complex viscosity frequency data as described earlier (Rao & Cooley, 1992). The product of the Cox–Merz shift factor (α) and σ_{Ge} was calculated to obtain the corrected dynamic yield stress, which in this study is designated dynamic yield stress from method I, σ_{DRI} . It is also possible to determine yield stresses from dynamic tests by plotting strain versus shear stress (Fig. 2b). The shear stress corresponding to the intersection of the tangents and the two distinct segments of the

strain–shear stress curve is considered to be the yield stress and in this study is called the dynamic yield stress from method II, σ_{DRII} .

Therefore, a total of seven different methods were applied to obtain yield stresses for the two types of potato purees studied. These techniques are: (a) extrapolation of the flow curves assuming the Bingham flow model; (b) and (c) extrapolation of the flow curves assuming two non-linear plastic flow models: Casson and Herschel–Bulkley; (d) yield stress from the Bohlin “Yield stress option”; (e) direct extrapolation of the rheological shear stress–shear rate data; (f) and (g) yield stresses from dynamic shear data by two different methods. Methods (a–c) and (e–g) may be classified as indirect techniques since they rely on rheological data (Nguyen & Boger, 1983), whereas method (d) is a direct technique for yield stress measurement.

3. Results and discussion

Fig. 1b shows an example of flow curves obtained from frozen/thawed natural and commercial potato puree at 65 °C. According to the classification of time-independent flow behaviour of fluid foods, potato purees present shear-thinning behaviour with yield stress. More specifically, the basic shear diagram of shear rate versus shear stress for potato purees is consistent with the Herschel–Bulkley model (Rao, 1999). In this type of fluids, the shear stress curve does not begin at the origin of the shear stress–shear rate plot and is concave upward. Foods such as tomato concentrates, tomato ketchup, mustard and mayonnaise also exhibit shear thinning with yield stress behaviour.

Tables 1 and 2, respectively, show the magnitudes of yield stresses obtained for fresh and for frozen/thawed natural and commercial potato purees using the different methods applied at the different sample temperatures studied. In fresh natural potato puree, the temperature did not appear to affect the yield stress values obtained from the Bingham model, σ_{0B} . Although the σ_{0B} value at 55 °C was slightly lower, the value at 65 °C was in the same region as those obtained at 25, 35 and 45 °C. However, in frozen/thawed natural potato puree, σ_{0B} was clearly higher at 25 °C than at the other sample temperatures. In natural potato puree, except for 25 °C, σ_{0B} values were lower in the processed than in the fresh samples, indicating that freezing/thawing decreased the strength of the network structure of the samples. The effects of both temperature and processing on Casson yield stresses σ_{0C} were similar to those found for Bingham yield stresses. σ_{0C} values were therefore in reasonable agreement with σ_{0B} values. However, for natural potato puree exhibiting non-linear plastic behaviour (Fig. 1b), the correlation coefficients of the fits to the Casson model were higher than those corresponding to

Table 1
Magnitudes of yield stress (Pa) in natural potato puree using different methods

Temperature (°C)	Bingham yield stress, σ_{0B}	r	Casson yield stress, σ_{0C}	r	Herschel–Bulkley yield stress, σ_{0H}	r	Yield stress from Bohlin option, σ_{0BO}	Yield stress from Bingham method, σ_{0BM}	Experimental yield stress, σ_{Ge}	Cox–Merz rule shift factor, α	Dynamic yield stress (I), σ_{DRI}	Dynamic yield stress (II), σ_{DRII}
<i>Fresh natural potato puree</i>												
25	201.7	0.743	164.1	0.890	105.5	0.991	32.6	345	9089.4	0.008	72.7	200
35	169.0	0.762	147.6	0.901	111.2	0.975	60.7	228	11930	0.005	59.6	199
45	169.7	0.979	166.0	0.985	117.8	0.936	61.4	175	10305	0.009	92.7	167
55	127.0	0.932	116.5	0.969	100.9	0.989	33.0	145	10899	0.005	54.5	240
65	182.4	0.942	164.1	0.988	151.8	0.996	33.5	215	14076	0.007	98.5	193
<i>Frozen/thawed natural potato puree</i>												
25	226.6	0.525	211.1	0.628	75.9	0.988	12.9	302	6406.6	–	–	250
35	74.6	0.800	56.3	0.875	11.1	0.977	8.3	120	2397.6	–	–	39
45	68.9	0.785	51.1	0.879	25.8	0.997	8.0	116	2287.2	–	–	29
55	113.4	0.929	73.8	0.977	33.5	0.999	11.9	217	3785.3	0.008	30.3	40
65	84.7	0.940	63.9	0.981	41.4	1	8.4	121	2282.8	0.014	31.9	37

Table 2
Magnitudes of yield stress (Pa) in commercial potato puree using different methods

Temperature (°C)	Bingham yield stress, σ_{0B}	r	Casson yield stress, σ_{0C}	r	Herschel–Bulkley yield stress, σ_{0H}	r	Yield stress from Bohlin Option, σ_{0BO}	Yield stress from Bingham method, σ_{0BM}	Experimental yield stress, σ_{Ge}	Cox–Merz rule shift factor, α	Dynamic yield stress (I), σ_{DRI}	Dynamic yield stress (II), σ_{DRII}
<i>Fresh commercial potato puree</i>												
25	193.9	0.621	159.8	0.719	20.7	0.998	62.6	311	2705.6	–	–	300
35	237.0	0.849	185.9	0.915	22.6	0.995	49.1	395	2163.8	–	–	97
45	167.7	0.924	124.2	0.971	19.6	0.999	11.9	268	1611.8	–	–	62
55	232.2	0.901	156.1	0.962	29.0	0.999	12.9	463	1721.5	–	–	123
65	58.4	0.937	43.7	0.948	5.7	0.998	8.1	96	1233.2	–	–	53
<i>Frozen/thawed commercial potato puree</i>												
25	629.4	0.938	564.2	0.985	387.6	0.997	212.0	750	15552	0.020	311	590
35	199.1	0.455	174.7	0.685	38.6	0.964	37.5	261	4944	0.015	74.2	267
45	65.0	0.793	47.0	0.883	23.6	0.999	8.0	120	1517.5	–	–	45
55	126.9	0.931	94.2	0.974	30.8	1	9.7	190	1766.8	0.020	35.4	70
65	121.3	0.924	87.6	0.969	30.6	0.999	8.7	203	13956	0.020	279.1	59

the Bingham model for all temperatures. In fresh natural puree, Herschel–Bulkley yield stress values, σ_{0H} , exhibited a non-identifiable trend with sample temperature, whereas in processed samples, the σ_{0H} value was higher at 25 °C than at the other temperatures. From the σ_{0B} , σ_{0C} and σ_{0H} yield stresses, it would appear that the effect of temperature was more pronounced in processed than in fresh samples. In natural puree, σ_{0H} values were also lower in the processed than in the fresh samples at all temperatures, more clearly evidencing fluidification of the product with processing. As was to be expected from the shape of the flow curves of potato puree (Fig. 1b), of the models used, the Herschel–Bulkley equation was the one for which fits gave the highest correlation coefficients.

The results show that if a model is used to determine a true material property like yield stress, then the model must be selected and tested carefully to see whether it can correlate all the observed data satisfactorily over the whole range of shear rates studied. The use of an inappropriate model may lead to unrealistic determination of yield stress (Nguyen & Boger, 1983). Furthermore, the accuracy of the yield stress figure is dictated by the accuracy of the experimental data itself. For that reason, it is desirable and necessary that the yield stress be measured directly using independent techniques, such as the Bohlin “Yield Stress option”. Using this option, yield stress can be determined unequivocally because it corresponds to the maximum instantaneous viscosity. In both fresh and frozen/thawed natural purees (Table 1), yield stresses obtained from the Bohlin option, σ_{0BO} , followed a non-identifiable trend with sample temperature and, as was found for σ_{0H} , σ_{0BO} values were also clearly lower in frozen/thawed than in fresh samples at all temperatures. Bingham method yield stresses, σ_{0BM} , decreased with sample temperature up to 55 °C in fresh natural puree, whereas in frozen/thawed natural puree, σ_{0BM} decreased with temperature up to 45 °C. Except for 55 °C, σ_{0BM} values were lower in frozen/thawed than in fresh samples. However, it must be considered that even if the extrapolation is performed carefully, the yield values obtained by the Bingham method are somewhat uncertain for potato purees that exhibit a pronounced non-linear shear stress–shear rate ratio. This is because the accuracy of the direct extrapolation method is largely dependent on the availability and reliability of the experimental flow data at sufficiently low shear rates.

In dispersed foods, measured stresses are always higher in dynamic rheological tests than in steady shear rheological tests. One reason for this difference is that imposed strains in dynamic tests are much lower than in steady shear tests where strain rates are applied (Yoo et al., 1995). Therefore, before using dynamic yield stress data, it is necessary to determine the shift factor (α) for frequency in the modified Cox–Merz rule (Eq. (5)).

For this reason, determination of σ_{DRI} values is tedious and moreover is not possible in all cases. In frozen/thawed natural puree at 25, 35 and 45 °C, σ_{DRI} could not be obtained; relationships between complex and steady viscosities in these samples were non-linear and therefore it was not possible to multiply experimental yield stresses by the Cox–Merz rule shift factor for these temperatures. In contrast, in fresh natural puree, relationships between complex and steady viscosities were linear at all temperatures. σ_{DRI} values in fresh natural puree exhibited a non-identifiable trend with sample temperature. At 55 and 65 °C, σ_{DRI} values were lower in frozen/thawed than in fresh samples. The corrected dynamic yield stresses were in reasonable agreement with the Casson yield stresses for tomato concentrates (Yoo et al., 1995). The cited authors pointed out that methods of determining yield stress involving extensive shearing, such as the Casson model and dynamic rheological data, will produce lower yield stress magnitudes than the vane method.

In natural puree, dynamic yield stresses (II), σ_{DRII} , were lower in processed than in fresh samples for all the temperatures except 25 °C. In fresh samples, temperature had a non-identifiable influence on σ_{DRII} values, while in processed samples the values corresponding to 25 °C were higher than those for other temperatures. It should be noted, however, that any errors in drawing the tangents to the two segments of the strain–shear stress curve could be reflected in determining the value of σ_{DRII} (Fig. 2b).

In fresh commercial puree (Table 2), σ_{0B} was lowest at 65 °C, while in frozen/thawed commercial puree, σ_{0B} at 25 °C was clearly higher than at other temperatures. At 35, 45 and 55 °C, σ_{0B} values were lower in processed than in fresh samples. As in the case of natural puree, the effect of both temperature and processing on σ_{0B} and σ_{0C} yield stresses in commercial puree was similar. Again, correlation coefficients were higher in the Casson model fits than those corresponding to the Bingham equation, indicating that a non-linear model is more suitable for characterization of potato puree flow behaviour. In any event, Herschel–Bulkley model fits again gave the best correlation coefficients in commercial puree. In fresh commercial puree, σ_{0H} at 65 °C was lower than at other temperatures. In frozen/thawed potato puree, σ_{0H} at 25 °C was clearly higher than at the other studied temperatures. σ_{0H} was higher in the frozen/thawed samples than in the fresh samples at all temperatures, indicating that the processing of commercial puree led to the formation of a coarsely aggregated structure. However, σ_{0BO} was lower in the frozen/thawed samples than in the fresh samples at all temperatures except 25 and 65 °C. In both fresh and processed samples, σ_{0BO} values decreased with sample temperature. In fresh purees, σ_{0BM} at 65 °C was clearly lower than at 55 °C. The temperature effect was more clearly

Table 3
Equations and R^2 for linear correlation between yield stresses of potato purees obtained by six different methods

	Bingham yield stress, σ_{OB}	Casson yield stress, σ_{OC}	Herschel–Bulkley yield stress, σ_{OH}	Yield stress from Bohlin option, σ_{OBO}	Yield stress from Bingham method, σ_{OBM}	Dynamic yield stress (II), σ_{DRII}
Bingham yield stress, σ_{OB}	1					
Casson yield stress, σ_{OC}	$\sigma_{\text{OC}} = 0.91\sigma_{\text{OB}} - 13.96$ ($R^2 = 0.9913$)	1				
Herschel–Bulkley yield stress, σ_{OH}	$\sigma_{\text{OH}} = 0.63\sigma_{\text{OB}} - 29.11$ ($R^2 = 0.7978$)	$\sigma_{\text{OH}} = 0.70\sigma_{\text{OC}} - 21.94$ ($R^2 = 0.8447$)	1			
Yield stress from Bohlin option, σ_{OBO}	$\sigma_{\text{OBO}} = 0.36\sigma_{\text{OB}} - 23.08$ ($R^2 = 0.9147$)	$\sigma_{\text{OBO}} = 0.40\sigma_{\text{OC}} - 18.13$ ($R^2 = 0.9422$)	$\sigma_{\text{OBO}} = 0.50\sigma_{\text{OH}} - 1.51$ ($R^2 = 0.8735$)	1		
Yield stress from Bingham method, σ_{OBM}	$\sigma_{\text{OBM}} = 1.16\sigma_{\text{OB}} + 44.63$ ($R^2 = 0.9376$)	$\sigma_{\text{OBM}} = 1.23\sigma_{\text{OC}} + 67.55$ ($R^2 = 0.8905$)	$\sigma_{\text{OBM}} = 1.35\sigma_{\text{OH}} + 133.67$ ($R^2 = 0.6268$)	$\sigma_{\text{OBM}} = 2.81\sigma_{\text{OBO}} + 133.50$ ($R^2 = 0.7867$)	1	
Dynamic yield stress (II), σ_{DRII}	$\sigma_{\text{DRII}} = 0.97\sigma_{\text{OB}} - 19.02$ ($R^2 = 0.8157$)	$\sigma_{\text{DRII}} = 1.08\sigma_{\text{OC}} - 8.00$ ($R^2 = 0.8643$)	$\sigma_{\text{DRII}} = 1.41\sigma_{\text{OH}} + 36.32$ ($R^2 = 0.8459$)	$\sigma_{\text{DRII}} = 2.64\sigma_{\text{OBO}} + 46.96$ ($R^2 = 0.8486$)	$\sigma_{\text{DRII}} = 0.73\sigma_{\text{OBM}} - 30.02$ ($R^2 = 0.6593$)	1

apparent in the processed samples, where σ_{OBM} was higher at 25 °C than at other temperatures. In fresh commercial puree at all temperatures, and in frozen/thawed puree at 45 °C, it was not possible to obtain dynamic yield stresses (I), σ_{DRI} , since in these samples the between complex and steady viscosities the relationships were also non-linear. In frozen/thawed commercial puree, σ_{DRI} was much lower at 55 than at 25 °C, indicating a temperature effect. At 25, 35 and 65 °C, dynamic yield stresses (II), σ_{DRII} , were higher in the processed samples. This corroborates the results of Herschel–Bulkley yield stresses: that is, it indicates that processing strengthened the network structure of commercial puree. At 25 °C, σ_{DRII} was clearly higher than at other temperatures in both fresh and processed samples.

In order to quantify the differences between the magnitudes of the yield stresses obtained by the different methods, linear correlations from data for both puree types were established between the yield stress values produced by six applied methods (Table 3). σ_{DRI} values could not to be correlated, since as indicated above, values were not available for all the temperatures. There was very good linear correlation ($R^2 = 0.9913$) between Casson and Bingham yield stresses (Fig. 3a). The Bingham yield stresses were also linearly correlated with the Bohlin option yield stresses ($R^2 = 0.9147$) and the Bingham method yield stresses ($R^2 = 0.9376$). The Bingham yield stresses were nearly equal to the Casson yield stresses and to the Bingham method and dynamic yield stresses (II). However, Bingham yield stresses were higher in magnitude than Herschel–Bulkley yield stresses, and were higher by a factor of 2.5 than the yield stress values obtained from the Bohlin option. This would indicate that, as found in other concentrated suspensions, if the flow curves for potato purees do not follow Bingham behaviour, yield values will be seriously overestimated by use of this model. In certain cases, the Bingham yield value can be higher by a factor of 4–5 than the value obtained by non-linear extrapolation (Nguyen & Boger, 1983).

There was good linear correlation ($R^2 = 0.9422$) between Casson yield stresses and yield stresses from the Bohlin option. The Casson yield stresses were nearly equal to yield stresses from dynamic rheological tests (II), but were also higher in magnitude than the Herschel–Bulkley yield stresses, and much higher than the yield stresses from the Bohlin option. The highest magnitudes of yield stress were clearly produced by the Bingham method. These were almost 3 times higher than those obtained from the Bohlin option. The linear correlation between yield stresses from Bingham and Herschel–Bulkley yield stresses was very poor ($R^2 = 0.6268$) (Fig. 3b). The highest linear correlation of Herschel–Bulkley yield stresses was with yield stresses from the Bohlin option ($R^2 = 0.8735$, Fig. 3c), the former being nearly twice the latter. Although yield stresses from

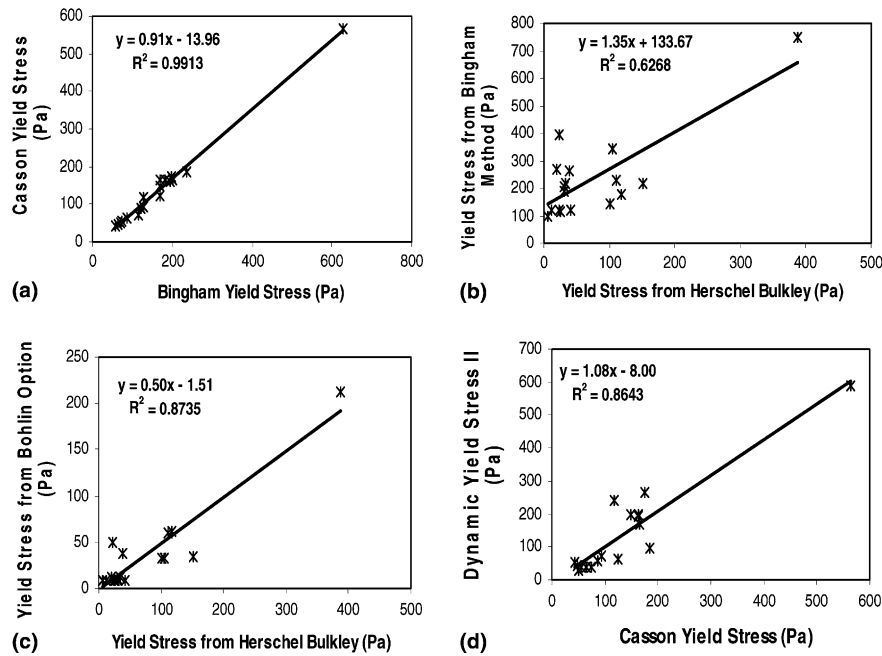


Fig. 3. (a) Linear correlation between Bingham yield stress σ_{0B} and Casson yield stress σ_{0C} ; (b) linear correlation between Herschel–Bulkley yield stress, σ_{0H} and Bingham yield stress σ_{0BM} ; (c) linear correlation between Herschel–Bulkley yield stress, σ_{0H} and Bohlin option yield stress σ_{0BO} and (d) linear correlation between Casson yield stress, σ_{0C} and yield stress from dynamic rheological tests by method II, σ_{0DRII} . Data refer to fresh and frozen/thawed natural and commercial potato purees.

the direct Bohlin option were the lowest, the Herschel–Bulkley model was the one that best characterised the flow behaviour of potato puree, and so this direct method would appear to be a reliable technique for measuring yield stresses in potato puree. Dynamic yield stress (II) did not correlate well with any of the yield stresses obtained from steady shear data and correlated best with the Casson yield stress ($R^2=0.8643$, Fig. 3d).

Missaire et al. (1990) have suggested that the ratio between these yield stresses could be used to determine the degree of structuring of a suspension. We certainly think that if linear correlations between different yield stresses were established between different potato puree groups separately (that is, between fresh and frozen/thawed natural and commercial potato puree, or between fresh natural and commercial puree and frozen/thawed natural and commercial puree, or even between fresh natural puree, frozen/thawed natural puree, fresh commercial puree and frozen/thawed commercial puree, separately), comparisons of the ratios between different yield stresses could help us understand the differences between potato puree structures and how they are affected by processing.

Tables 4 and 5 show apparent viscosities obtained from steady shear data at shear rates of 10 and 100 s^{-1} respectively, for both fresh and processed puree types in the range of temperatures studied. The tables also include the values of other parameters corresponding to the fitted models, as well as the parameters obtained from the power law model (Eq. 4) and their

correlation coefficients. The effect of temperature on apparent viscosity at a specified shear rate, or the consistency index K of the power law model of a fluid, can frequently be described by the Arrhenius relationship (Rao, 1999). However, in the range 25–65 °C, the Arrhenius equation was not a very good descriptor of the influence of temperature on these parameters in either fresh or frozen/thawed potato purees, since they did not decrease monotonically with temperature. Also, the steady viscosities of frozen/thawed commercial puree at 25 and 35 °C were only recorded at shear rates of approximately 8 s^{-1} . This is because shear rate sweeps were performed, and at shear rates greater than 8 s^{-1} there was incipient outward migration of the sample, rendering further measurements unreliable (Bistany & Kokini, 1983).

Sample temperature had a non-identifiable trend on Bingham and Casson plastic viscosities, and on the Herschel–Bulkley model flow behaviour index n_H and consistency index K_H . Casson plastic viscosity can be used for the infinite shear viscosity (η_∞) of dispersions by considering the limiting viscosity at infinite shear rate (Metz, Kossen, & van Suijdam, 1979). A higher energy dissipation rate due to purely viscous drag at a fixed shear rate ($\dot{\gamma}^2 \times \eta_\infty$) is apparently another characteristic of structured suspensions due to the higher viscosity of the interstitial fluid (serum) (Missaire et al., 1990). The energy dissipation rate could therefore be another parameter for use in characterising the degree of structuring of potato purees. Given this possibility, the fact

Table 4

Apparent viscosities and parameters of natural potato puree as derived from the models

Temperature (°C)	Apparent viscosity at 10 s ⁻¹ (Pa s)	Apparent viscosity at 100 s ⁻¹ (Pa s)	Bingham plastic viscosity (Pa s)	Casson plastic viscosity (Pa s)	Flow behaviour index, n_H (–)	Consistency index, K_H (Pa s ^{n_H})	Flow behaviour index, n (–)	Consistency index, K (Pa s ^{n})	Coefficient of correlation, r
<i>Fresh natural potato puree</i>									
25	19.1643	2.6456	0.2578	0.0838	0.2025	70.17	0.0760	199.50	0.973
35	19.0904	2.4477	0.9711	0.1967	0.5495	11.03	0.1102	153.50	0.995
45	14.6485	1.8894	0.1968	0.0080	0.1480	36.49	0.0181	172.50	0.893
55	12.2266	2.0345	0.7981	0.1198	0.2878	25.45	0.0688	135.70	0.971
65	20.3098	2.8986	1.1550	0.1777	0.3811	22.54	0.0717	186.70	0.949
<i>Frozen/thawed natural potato puree</i>									
25	25.7937	2.8240	0.4177	0.0745	0.3574	123.32	0.1154	205.90	0.881
35	11.5091	1.5551	0.9262	0.3371	0.3062	49.03	0.2117	62.30	0.982
45	11.0764	1.4991	1.0050	0.3939	0.4243	31.89	0.1838	64.71	0.988
55	15.4145	3.1012	2.2170	0.9594	0.3680	50.78	0.2471	91.33	0.987
65	11.0646	1.9481	1.2450	0.4040	0.3546	29.57	0.1917	74.21	0.989

Table 5

Apparent viscosities and parameters of commercial potato puree as derived from the models

Temperature (°C)	Apparent viscosity at 10 s ⁻¹ (Pa s)	Apparent viscosity at 100 s ⁻¹ (Pa s)	Bingham plastic viscosity (Pa s)	Casson plastic viscosity (Pa s)	Flow behaviour index, n_H (–)	Consistency index, K_H (Pa s ^{n_H})	Flow behaviour index, n (–)	Consistency index, K (Pa s ^{n})	Coefficient of correlation, r
<i>Fresh commercial potato puree</i>									
25	25.3418	3.7822	2.3880	0.8695	0.2792	217.60	0.1810	212.00	0.968
35	32.3329	4.8655	2.9880	0.9524	0.1736	207.27	0.1969	205.50	0.986
45	21.1559	3.6882	2.2920	0.7656	0.2540	107.40	0.2305	125.80	0.998
55	30.6597	5.9323	4.2720	1.7876	0.2880	149.70	0.2505	182.20	0.998
65	8.4449	1.4127	0.9367	0.3326	0.2252	46.75	0.2063	52.82	0.998
<i>Frozen/thawed commercial potato puree</i>									
25	–	–	108.8000	13.1479	0.2228	366.90	0.0970	754.70	0.995
35	15.0778	–	3.7290	1.2656	0.2063	197.79	0.1372	227.10	0.959
45	9.3879	1.3438	0.7044	0.2838	0.5499	20.38	0.2152	51.22	0.976
55	16.2132	2.7746	1.6870	0.5632	0.2834	66.97	0.2240	97.12	0.999
65	16.1370	2.8206	1.8910	0.6916	0.2934	66.77	0.2273	98.66	0.999

that energy dissipation rates at 1 s^{-1} (equivalent to Casson plastic viscosity in Tables 4 and 5) were higher in frozen/thawed than in fresh natural potato purees suggests that processed natural purees are more highly structured than fresh natural purees. The structures of fresh and processed potato puree are currently being examined by microscopy.

In fresh natural potato puree, the Power Law flow behaviour index n and consistency index K showed a non-identifiable trend with sample temperature; in frozen/thawed natural puree, on the other hand, the effect of sample temperature on these parameters was more significant. At 25°C , n was considerably lower and K was much higher than at other temperatures, indicating greater solidity of processed natural puree at this temperature. At all the experimental sample temperatures, n was higher in frozen/thawed than in fresh samples, again evidencing the fluidification of natural puree with processing. K values were lower in frozen/thawed purees at all temperatures except for 25°C , further corroborating such fluidification. Given that the correlation coefficients of the fits were quite high, the power law would seem to adequately describe the rheological behaviour of natural puree between 25 and 65°C . In fresh commercial puree (Table 5), sample temperature affected n values, which increased with sample temperature up to 55°C . In addition, the K value was clearly lower at 65°C than at the other temperatures, indicating fluidification at that temperature. In frozen/thawed commercial potato purees, the effect of sample temperature was again more significant than in fresh purees; as sample temperature increased, n increased and K decreased. The K value was lowest at 45°C , but values at 55 and 65°C were also clearly lower than at 25 and 35°C . In both natural and commercial purees, the effect of sample temperature on the Power Law parameters was greater in processed than in fresh samples, indicating that the products are more sensitive to temperature changes when processed. The Power Law parameters further showed up differences in the effect of freezing on commercial and natural purees. At 25 – 55°C , n was lower in the frozen/thawed than in the fresh samples; as noted above, this indicated the formation of a coarsely aggregated structure in commercial puree as a result of processing. The Power Law model therefore appears to describe rheological behaviour better in commercial than in natural purees (higher correlation coefficients of fits).

We also looked for linear correlations between the model parameters included in Tables 4 and 5. Apparent viscosities at 10 and 100 s^{-1} were not correlated due to lack of data for all temperatures in frozen/thawed commercial purees. The Bingham and Casson plastic viscosities ($R^2=0.9872$) correlated very well, with Bingham plastic viscosity values much higher than Casson values. There was also a good linear correlation between K from

the Power Law model and Bingham and Casson plastic viscosities ($R^2=0.8508$ and $R^2=0.8478$ respectively). Oddly enough, however, the Herschel–Bulkley flow behaviour index n_H and the Power Law flow behaviour index n did not correlate linearly with each other or with any other parameter from the models.

4. Conclusions

The experimental results indicated that the methods applied to the determination of yield stress constitute a complementary set of techniques that are useful in studying the rheology of natural and commercial potato purees, either fresh or frozen/thawed. The effects of sample temperature and freezing on yield stresses as determined by different methods are comparable. The influence of sample temperature on yield stresses was greater in the processed purees. In natural potato purees, yield stresses decreased with processing, indicating a weaker structure, whereas in commercial potato purees yield stresses increased with processing, indicating greater strength. The behaviour of potato puree was consistent with the Herschel–Bulkley model, which is therefore more reliable for determination of yield stress than the Bingham and Casson models. Determination of yield stress from dynamic rheological tests is extremely tedious, is not always applicable and is more uncertain. Nevertheless, the high linear correlation found between Bohlin and Herschel–Bulkley yield stresses would suggest that the Bohlin “yield stress option” is a suitable tool for the direct measurement of yield stress in potato puree.

Acknowledgment

The authors wish to thank the CICyT for financial support (AGL2001-2290).

References

- Bird, R. B., Dai, G. C., & Yarusso, B. J. (1982). The rheology and flow of viscoplastic materials. *Reviews of Chemical Engineering*, 1, 1–70.
- Bistany, K. L., & Kokini, J. L. (1983). Dynamic viscoelastic properties of foods in texture control. *Journal of Rheology*, 27(6), 605–620.
- Charm, S. E. (1962). The nature and role of fluid consistency in food engineering applications. *Advances in Food Research*, 11, 356–435.
- Durán, L., & Costell, E. (1982). Rheology of apricot puree: characterization of flow. *Journal of Texture Studies*, 13, 43–58.
- Hoffmann, H., & Rauscher, A. (1993). Aggregating systems with a yield value. *Colloid and Polymer Science*, 271, 390–395.
- Metz, B., Kossen, N. W. F., & van Suijdam, J. C. (1979). The rheology of mould suspensions. In T. K. Ghose, A. Fiechter, & N. Blakebrough (Eds.), *Advances in biochemical engineering* (Vol. 2) (pp. 103). New York: Springer Verlag.

- Michaels, A. S., & Bolger, J. C. (1962). The plastic behaviour of flocculated kaolin suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1, 153–162.
- Missaire, F., Qiu, C. G., & Rao, M. A. (1990). Yield stress of structured and unstructured food suspensions. *Journal of Texture Studies*, 21, 479–490.
- Nguyen, Q. D., & Boger, D. V. (1983). Yield stress measurement for concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 27(4), 321–349.
- Qiu, C. G., & Rao, M. A. (1988). Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. *Journal of Food Science*, 53(4), 1165–1170.
- Raeuber, H. J., & Nikolaus, H. (1980). Structure of foods. *Journal of Texture Studies*, 11, 187–198.
- Rao, M. A. (1987). Predicting flow properties of food suspensions of plant origin. *Food Technology*, 41(8), 85–88.
- Rao, M. A. (1999). Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. In G. V. Barbosa-Cánovas (Ed.), *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and applications* (pp. 25–59). Gaithersburg, MD: Aspen Publishers Inc.
- Rao, M. A., & Cooley, H. J. (1983). Applicability of flow models with yield for tomato concentrates. *Journal of Food Process Engineering*, 6, 159–173.
- Rao, M. A., & Cooley, H. J. (1992). Rheology of tomato pastes in steady and dynamic shear. *Journal of Texture Studies*, 23, 415–425.
- Rico, R., Alvarez, M. D., & Canet, W. (1995). Sistema de adquisición y análisis de datos para la automatización y control de procesos térmicos. *Eurofach Electrónica*, 18, 60–65.
- Steffe, J. F. (1992a). Yield stress: phenomena and measurement. In R. P. Singh & A. Wirakartakusmah (Eds.), *Advances in food engineering* (pp. 363–376). Boca Ratón, FL, USA: CRC Press.
- Steffe, J. F. (1992b). *Rheological methods in food process engineering*. East Lansing, MI, USA: Freeman Press.
- Tung, M. A., Speers, R. A., Britt, I. J., Owen, S. R., & Wilson, L. L. (1990). Yield stress characterization of structured foods. In W. E. L. Spiess & H. Schubert (Eds.), *Engineering and food physical properties and process control* (Vol. I) (pp. 79–88). London: Elsevier Applied Science.
- Yoo, B., & Rao, M. A. (1995). Yield stress and relative viscosity of tomato concentrates: effect of total solids and finisher screen size. *Journal of Food Science*, 60(4), 777–779, 785.
- Yoo, B., Rao, M. A., & Steffe, J. F. (1995). Yield stress of food dispersions with the vane method at controlled shear rate and shear stress. *Journal of Texture Studies*, 26, 1–10.
- Yoshimura, A. S., Prud'homme, R. K., Princen, H. M., & Kiss, A. D. (1987). A comparison of techniques for measuring yield stress. *Journal of Rheology*, 31(8), 699–710.

CAPÍTULO I.3

Efecto de la temperatura de la muestra en las propiedades instrumentales y sensoriales de purés de patata

“The effect of sample temperature on instrumental and sensory properties of mashed potato products”

Se estudia el efecto de la temperatura de la muestra en los parámetros texturales y de penetración cónica en los atributos sensoriales de purés de patata naturales y comerciales, tanto frescos como sometidos a un proceso de congelación y descongelación. Se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener información relativa al estado de la estructura de las células de patata en los purés, así como para conocer cómo el procesado afecta la estructura de los dos tipos de producto. Los parámetros instrumentales y los atributos sensoriales de los purés aumentaron en 55 °C, lo cual podría estar relacionado con la gelatinización del almidón presente en los productos. En el puré natural, los parámetros del perfil de textura (TPA) y de penetración cónica fueron inferiores en las muestras procesadas que en las frescas, evidenciando que el procesado debilitó la estructura del puré natural, lo que fue además confirmado mediante microfotografías. Por el contrario, en las muestras de puré comercial, los parámetros del perfil de textura (TPA) a 55 y 65 °C y los parámetros de penetración cónica a 25 °C fueron superiores en las muestras procesadas que en las frescas, evidenciando el incremento de la resistencia estructural relacionada con el procesado, confirmado igualmente mediante las microfotografías obtenidas. El parámetro resistencia máxima a la penetración, expresada por gramo de producto, resultó ser el más apropiado para medir la textura de los purés de patata, mientras que los resultados de los diferentes ensayos realizados mostraron que 55 °C es la temperatura más adecuada y la preferida por los consumidores para la degustación de estos productos.

Original article

The effect of sample temperature on instrumental and sensory properties of mashed potato productsWenceslao Canet,¹ María Dolores Alvarez,^{1*} Cristina Fernández¹ & María Estrella Tortosa²

¹ Department of Plant Foods Science and Technology, Instituto del Frío-CSIC, José de Novais no 10, E-28040 Madrid, Spain

² Department of Plant Physiology and Biology, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos, Ciudad Universitaria s/n, E-28040 Madrid, Spain

(Received 1 April 2004; Accepted in revised form 18 October 2004)

Summary The effect of sample temperature on texture, firmness and the sensory attributes of fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes was studied. Scanning electron microscopy was used to obtain information on the structure of potato cells and how this is affected by processing. Various parameters were measured and were found to increase at 55 °C, these changes could be related to gelatinisation of the starch remaining in the products. In natural mashed potato, texture profile analysis (TPA) and firmness parameters were lower in the processed than in the fresh samples, indicating a weakening of the structure; this was confirmed by photomicrographs. In commercial mashed potato, TPA parameters measured at 55 and 65 °C and firmness parameters measured at 25 °C were higher in the processed samples, indicating enhanced structural strength; this was confirmed by photomicrographs. Firmness per gram of product was the best instrumental parameter for measuring texture in these products. The results of the different analyses indicated that 55 °C was the preferred temperature for consumption of mashed potatoes.

Keywords Firmness test, freezing, heating, structure, texture profile analysis test, vegetable purée.

Introduction

In the catering industry, mashed potato is prepared either directly from potatoes or by reconstituting dehydrated potato granules and flakes. The two major factors that determine a caterer's choice of mashed potato are cost and consumer preference. Consumer preference is influenced by a combination of flavour, texture and appearance. Novais *et al.* (1982a) found that flavour and texture contributed significantly to overall preference (64–68% and 32–36% respectively) of five mashed potato products, while appearance did not.

The texture of reconstituted potato flakes and granules, even when freshly processed, can differ markedly from fresh mashed potato and can be

the key factor in determining the consumer acceptability of a dehydrated potato product (Ooraikul, 1974; Novais *et al.*, 1982a; Alvarez & Canet, 1999). Of fifteen different samples of mashed potato products (including three consisting of dehydrated potato granules in different formulations, one flake product and also fresh mashed potato), fresh mashed potato and flakes stood at opposite extremes in terms of stickiness, firmness and coarseness irrespective of treatments. The product with the most preferred texture, the fresh mashed potato, was the least sticky while the flake product, which was the least preferred, was the stickiest (Novais *et al.*, 1982b).

After cooking or reconstitution, mashed potato may be given different thermal treatments. The sensory and nutritional quality of the food deteriorates with warm-holding. Karlstrom & Jonsson (1977) found that, when boiled potatoes were kept warm at 75 °C for 4 h, odour, appearance, flavour

*Correspondent: Fax: +34 91 549 36 27;
e-mail: ifrat44@if.csic.es

and texture scores decreased from 7 to about 2.5 on a scale where 9 represented 'very good' and 1 'very bad'. Novais *et al.* (1982a) compared the stickiness, firmness and coarseness of freshly made, frozen/reheated and warm-held samples of five mashed potato products. In mashed potatoes made from fresh potatoes, the scores for three attributes were lower in the frozen/reheated samples than in the fresh samples. In potato flakes, the scores for three attributes were higher in the frozen/reheated samples than in the fresh samples. In addition, products tended to be less firm when kept warm rather than frozen/reheated. All samples in this study were served at 75 °C. Freezing reduced the storage modulus (G'), loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) values of mashed potatoes made from dehydrated flakes and measured at 20 °C, as compared with freshly-made product. At this temperature, mashed potatoes made from frozen/thawed flakes consisted of dilute dispersions of swollen and disrupted intracellular starch granules (Alvarez & Canet, 1999). One way of minimising damage from freezing and thawing is to incorporate cryoprotectants to alter crystal shapes. Recent studies have described the effect of individual and mixtures of hydrocolloids on the quality of frozen and thawed cooked potato purées (Downey, 2002, 2003).

Rheological characterisation of semisolid food systems is usually done by measuring viscosity and viscoelastic measurements (Alvarez & Canet, 2001). The advantage of these methods is that a small sample quantity is required, but they can be extremely tedious and time consuming. In some cases objective instrumental tests, used for measuring the texture of solid food, may be perfectly valid for semisolid food products, with the advantage that they provide a rapid means of ascertaining and characterising product texture.

Physical properties of foods are very often correlated with their submicroscopic structure. Scanning electron microscopy (SEM) has been used to characterise the changes that occur in the potato tissue in the process of making mash from fresh potatoes and from reconstituted potato flakes and also to obtain information on how the structure of potato cells is affected by freezing and thawing. The purposes of the present study were (i) to characterise the texture of natural and commercial mashed potatoes, instrumentally by

texture profile analysis (TPA) and firmness tests and also by sensory analysis; and (ii) to determine the effects of sample temperature and freezing/thawing on instrumental parameters and sensory attributes. Possible correlations between the structures and the physical characteristics of the products were also considered.

Materials and methods

Preparation of samples

For the preparation of the first type of mashed potato, which we have called natural, fresh potato tubers (cv. Kennebec) from Galicia (Spain) were selected. Tubers were manually washed, peeled and diced. Natural mashed potato was then prepared from 395 g of potatoes, 150 mL of milk, 100 mL of water and 5 g salt using a Thermomix TM 21 (Vorwerk España, M.S.L., S.C., Madrid, Spain). The ingredients were cooked for 20 min at 100 °C (blade speed: 100 rpm), and the amount of liquid evaporated during boiling was determined by weighing the ingredients before and after boiling. This was then replaced by the addition of boiling water, and the ingredients were again cooked at 100 °C for 5 min. The mash was immediately ground for 40 s (blade speed: 2000 rpm). The product was immediately homogenised through a stainless steel sieve (diameter 1.5 mm).

For preparation of the second type of mashed potato, which we have called commercial, aseptically packed commercial dehydrated potato flakes (Maggi brand) were reconstituted, and the mashed potato was prepared, according to the instructions, using potato flakes, butter, milk, water and salt. Following preparation, for both mashed potato types, half of each sample was packed in polyethylene plastic, sealed under light vacuum (−0.05 MPa) on a Multivac packing machine and immediately frozen to −80 °C. The packs were then kept for 1 week in a freezer at −80 °C. Determinations were made on frozen samples after these had thawed overnight in a domestic refrigerator at 4 °C.

Heating of samples

In both fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes, instrumental tests

and sensory analysis were made on the samples at temperatures ranging from 25 to 65 °C. Temperatures of 25, 35, 45, 55 and 65 °C were reached in the fresh and frozen/thawed samples by placing them in a CB60VS waterbath (−30 to +110 °C) with a constant product weight:water volume ratio of 1:20. Water and product temperatures were monitored by K-type thermocouples (NiCr/NiAl; −200 °C to +1000 °C) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of the thermal process control (Rico *et al.*, 1995). The software permitted real-time data gathering and storage and also the calculation of heating rates.

Instrumental objective texture measurements

Texture profile analysis and firmness tests were made with a TA.HDi Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd, Godalming, UK) using a 250 N load cell and the application program provided with the apparatus (Texture Expert for Windows™, version 2.61). During the tests, the different sample temperatures were maintained by using a Temperature Controlled Peltier Cabinet (XT/PC) coupled to a separate heat exchanger and PID control unit (Fig. 1). A flat 35 mm diameter aluminium plunger (SMS P/35) was used to penetrate a 60-mm diameter stainless steel cylinder containing 50 ± 1 g of mashed potatoes (Fig. 1a) in order to do TPA tests. The Texture Analyzer was programmed so that the downward movement began at a point 8 mm above the surface of the

sample. The following experimental conditions were selected for each TPA test: deformation rate (180 mm min^{-1}), compression level (33.3%), with a rest period of 5 s between cycles. There were four replicates for each experimental unit. The program (Texture Expert for Windows, version 1.0; Stable Micro Systems, Surrey, England), software automatically calculates the textural parameters from the curve generated by such a test, as follows: *hardness* (N) is given as the first force peak if there are only two peaks on the TPA curve, or the second peak if there are three peaks. *Adhesiveness* (N s) is the negative area between the point at which the first curve reaches a zero force value after the first compression and the start of the second curve. *Springiness* is calculated as the ratio of the distance or time from the start of the second area up to the second probe reversal vs. the distance or time between the start of the first area and the first probe reversal. *Cohesiveness* is calculated as the ratio of the positive force area during the second compression portion to the positive force area during the first compression. *Gumminess* (N) is calculated as *hardness* \times *cohesiveness*. There is a broad survey of the evolution and different definitions of the current and the original TPA parameters in the literature (Pons & Fiszman, 1996). For performance of the firmness tests, a spreadability rig was used (Fig. 1b), consisting of a 45° conical perspex probe (P/45 C) that penetrated a conical sample holder containing 7 ± 0.1 g of mashed potato. Tests were done at a deformation rate of 180 mm min^{-1} . There were four replicates for each experimental

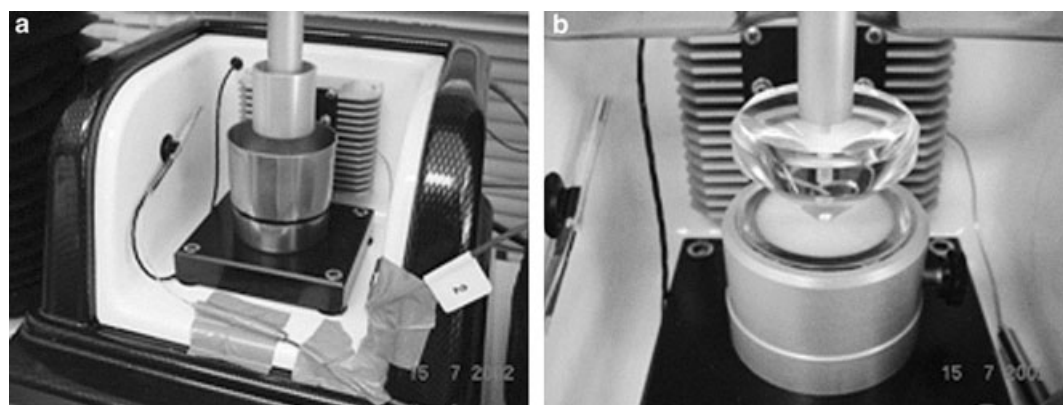


Figure 1 Attachments used with the TA.HDi texturometer in the instrumental measurements: (a) cylinder probe and container used for texture profile analysis tests; (b) spreadability rig used for firmness tests.

unit. The force time curve was used to calculate the firmness (N), the area under the curve force vs. time (N s), the firmness per gram of product (N g^{-1}), the area under the curve per displaced volume (N s mm^{-3}) and the average force (N).

Sensory analysis

Sensory TPA was done by a five-member panel trained specifically in sensory analysis of mashed potato. The system of Texture profile (UNE 87025, 1996) was modified to evaluate frozen mashed vegetables. Scores for sensory attributes were based on a 9-point descriptive intensity scale that was converted to a 0–9 numerical scale for statistical analysis, with 0 = not detectable and 9 = extremely intense. Profile attributes are classified in four groups: attributes perceived before putting the sample in the mouth; attributes perceived at the time of putting the sample in the mouth; attributes perceived at the time of preparing the sample in the mouth for swallowing; attributes perceived during final and residual phases of mastication. Mashed potato samples were also subjected to an overall acceptability test in respect of all sensory attributes (texture, colour, taste) on a 9-point hedonic scale (9 = like extremely, 1 = dislike extremely).

Microscopic examination

Mashed potato microstructure was examined by SEM using a Hitachi model S-2500 microscope (Hitachi Cam Scan, Fort Washington, PA, USA) (Alvarez *et al.*, 1997). Mashed potato samples were air-dried, then mounted and sputter-coated with platinum (400-A) in a P-S1 diode sputtering system metallizer. Photomicrographs were taken with a Mamiya camera (Mamiya America Corporation, Elmsford, NY, USA) using Ilford 6×9 cm FF-4 film (Ilford Imaging Group, Madrid, Spain). Films were processed following the standard method; the magnifications were $\times 44$, $\times 80$, $\times 280$ and $\times 800$ ($1 \text{ cm} = 227 \mu\text{m}$, $1 \text{ cm} = 125 \mu\text{m}$, $1 \text{ cm} = 35 \mu\text{m}$ and $1 \text{ cm} = 12.5 \mu\text{m}$ respectively).

Statistical analysis

The mean values of instrumental and sensory parameters were compared in fresh and frozen/

thawed natural and commercial mashed potato for the different temperatures. Statgraphics® software version 5.0 (STSC Inc., Rockville, MD, USA) was used to perform analysis of variance and least significant difference (LSD) tests. Confidence levels were 99% for instrumental parameters and 95% for sensory attributes. The software was also used to calculate correlation coefficients.

Results and discussion

Instrumental parameters

Tables 1 and 2 show the effect of sample temperature on textural parameters given by TPA tests for fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potato respectively. In fresh natural mashed potato, temperature significantly affected the hardness, springiness and gumminess of the samples. Hardness and gumminess values were highest at 55 °C but were not significantly different from the same values at 25 °C. Springiness was highest at 25 °C; product elasticity decreased with increasing sample temperature. In frozen/thawed natural mashed potato, sample temperature significantly affected all textural parameters (Table 1): as shown by TPA. Sample temperature affected processed natural samples more significantly than fresh natural samples. The effect of sample temperature on various dynamic parameters was also more significant in processed than in fresh natural mashed potato (Alvarez *et al.*, 2004). In the frozen/thawed natural mashed potato, all parameters except cohesiveness increased with increasing temperature, indicating that higher temperature reinforced structural strength. Hardness and gumminess values were highest at 55 °C, while adhesiveness and springiness were highest at 65 °C, although the difference between samples held at 55 and 65 °C was not significant. For natural mashed potato in general, all TPA parameters except cohesiveness were lower in the processed than in the fresh samples, which suggests that the product structure was weakened by freezing and thawing.

In fresh and frozen/thawed commercial mashed potato (Table 2), sample temperature again significantly affected all textural parameters. In fresh commercial samples, adhesiveness, springiness and cohesiveness decreased significantly with increasing sample temperature. On the contrary, hardness

Table 1 Effect of sample temperature on textural parameters: natural mashed potatoes*

Temperature (°C)	Hardness (N)	Adhesiveness (N s)	Springiness	Cohesiveness	Gumminess (N)
Fresh natural mashed potatoes					
25	2.154 (0.140) a, b	-3.529 (0.523) a	0.972 (0.009) a	0.784 (0.030) a	1.681 (0.054) a
35	1.966 (0.066) b, c	-3.415 (0.215) a	0.924 (0.021) b	0.725 (0.043) a	1.430 (0.049) b, c
45	1.811 (0.039) c	-3.500 (0.195) a	0.891 (0.020) b	0.739 (0.022) a	1.338 (0.023) c
55	2.312 (0.131) a	-3.806 (0.442) a	0.920 (0.020) b	0.749 (0.037) a	1.723 (0.086) a
65	1.918 (0.081) b, c	-3.434 (0.388) a	0.915 (0.016) b	0.791 (0.037) a	1.516 (0.048) b
LSD (99%)	0.239	0.902	0.043	0.083	0.134
Frozen/thawed natural mashed potatoes					
25	0.697 (0.088) a	-0.535 (0.037) a	0.518 (0.014) a	0.806 (0.018) a	0.555 (0.033) a
35	0.986 (0.017) b	-1.242 (0.092) b	0.800 (0.050) b	0.740 (0.030) b, c	0.727 (0.017) b
45	1.017 (0.081) b	-1.565 (0.082) b	0.844 (0.018) b, c	0.711 (0.027) c	0.725 (0.019) b
55	1.355 (0.100) c	-2.667 (0.175) c	0.890 (0.014) c	0.799 (0.010) a	1.083 (0.085) d
65	1.137 (0.062) b	-2.984 (0.258) c	0.904 (0.015) c	0.789 (0.017) a, b	0.896 (0.035) c
LSD (99%)	0.181	0.363	0.063	0.052	0.108

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$.

LSD, least significant difference.

*Mean (SD) of four determinations.

Table 2 Effect of sample temperature on textural parameters: commercial mashed potatoes*

Temperature (°C)	Hardness (N)	Adhesiveness (N s)	Springiness	Cohesiveness	Gumminess (N)
Fresh commercial mashed potatoes					
25	1.712 (0.205) a	-2.552 (0.138) a	0.875 (0.078) a	0.923 (0.062) a	1.451 (0.191) b
35	2.422 (0.197) b, c	-2.421 (0.203) a	0.781 (0.048) a, b	0.744 (0.063) b, c	2.116 (0.122) a
45	2.051 (0.119) a, b	-2.437 (0.123) a	0.825 (0.070) a	0.871 (0.056) a, b	1.593 (0.127) b
55	2.682 (0.175) c	-1.707 (0.255) b	0.644 (0.058) b	0.614 (0.056) c, d	1.551 (0.088) b
65	1.928 (0.118) a	-1.423 (0.265) b	0.639 (0.032) b	0.569 (0.058) d	1.087 (0.148) c
LSD (99%)	0.402	0.494	0.143	0.142	0.336
Frozen/thawed commercial mashed potatoes					
25	4.892 (0.058) a	-0.704 (0.123) a	0.505 (0.040) a	0.403 (0.007) a	1.973 (0.081) a
35	1.551 (0.104) b, c	-0.518 (0.015) a	0.507 (0.046) a	0.499 (0.010) b	0.774 (0.058) c
45	0.865 (0.062) d	-0.818 (0.012) a	0.588 (0.066) a	0.651 (0.034) c	0.562 (0.033) d
55	1.436 (0.089) c	-2.477 (0.250) b	0.806 (0.069) b	0.937 (0.033) d	1.352 (0.052) b
65	1.683 (0.159) b	-3.301 (0.176) c	0.894 (0.018) b	0.897 (0.035) d	1.506 (0.096) b
LSD (99%)	0.244	0.356	0.123	0.065	0.163

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$.

LSD, least significant difference.

*Mean (SD) of four determinations.

increased with temperature although the differences in structural resistance at 25, 45 and 65 °C were not significant. In frozen/thawed commercial samples, adhesiveness, springiness and cohesiveness increased with increasing sample temperature. Hardness and gumminess decreased up to 45 °C, increasing again at 55 and 65 °C. The effect of sample temperature was different in fresh and processed commercial samples. TPA parameters of fresh and processed commercial mashed potato are not so readily comparable as they depend on

temperature. The values of most textural parameters were higher in the processed than in the fresh samples at both 55 and 65 °C.

Tables 3 and 4 show the effect of sample temperature on firmness in fresh and frozen/thawed natural mashed potato and in commercial mashed potato respectively. Sample temperature affected all the firmness measurements in both fresh and frozen/thawed natural mashed potato significantly and in similar ways. In fresh natural mashed potato, the highest values of all parameters

Table 3 Effect of sample temperature on firmness parameters: natural mashed potatoes*

Temperature (°C)	Firmness (N)	Area (N s)	Firmness/product g	Area/disp vol (N s mm ⁻³)	Average force (N)
Fresh natural mashed potatoes					
25	3.784 (0.139) a	4.037 (0.198) a	0.533 (0.013) a	5.372E-04 (2.64E-05) b	0.524 (0.026) a
35	3.070 (0.104) b	3.313 (0.201) b	0.429 (0.010) b	4.407E-04 (2.67E-05) c	0.430 (0.026) b
45	3.006 (0.137) b	3.208 (0.183) b	0.417 (0.015) b	4.270E-04 (2.44E-05) c	0.416 (0.024) b
55	4.426 (0.172) c	4.950 (0.353) c	0.606 (0.024) c	6.587E-04 (4.70E-05) a	0.642 (0.046) c
65	2.708 (0.224) b	2.765 (0.157) b	0.380 (0.033) b	3.682E-04 (2.09E-05) c	0.359 (0.020) b
LSD (99%)	0.387	0.552	0.050	0.0001	0.071
Frozen/thawed natural mashed potatoes					
25	3.378 (0.161) a	2.307 (0.149) a	0.467 (0.020) a	3.072E-04 (1.99E-05) a	0.299 (0.019) a
35	2.359 (0.197) b	2.125 (0.204) a, b	0.331 (0.026) b	2.830E-04 (2.72E-05) a, b	0.276 (0.027) a, b
45	1.644 (0.111) c, d	1.526 (0.100) c, d	0.233 (0.017) c, d	2.035E-04 (1.33E-05) c, d	0.198 (0.013) c, d
55	1.803 (0.083) c	1.858 (0.131) b, c	0.250 (0.013) c	2.472E-04 (1.75E-05) b, c	0.241 (0.017) b, c
65	1.438 (0.066) d	1.463 (0.110) d	0.203 (0.008) d	1.950E-04 (1.46E-05) d	0.190 (0.014) d
LSD (99%)	0.320	0.346	0.043	0.0001	0.045

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$.

LSD, least significant difference.

*Mean (SD) of four determinations.

Table 4 Effect of sample temperature on firmness parameters: commercial mashed potatoes*

Temperature (°C)	Firmness (N)	Area (N s)	Firmness/product g (N g ⁻¹)	Area/disp vol (N s mm ⁻³)	Average force (N)
Fresh commercial mashed potatoes					
25	8.835 (0.451) a	7.273 (0.359) a	1.227 (0.052) a	9.687E-04 (4.83E-05) a	0.943 (0.046) a
35	6.552 (0.309) b	6.116 (0.361) b	0.924 (0.043) b	8.140E-04 (4.78E-05) b	0.792 (0.047) b
45	2.478 (0.290) d	2.249 (0.302) d	0.351 (0.045) d	2.992E-04 (4.02E-05) d	0.291 (0.039) d
55	3.959 (0.219) c	3.584 (0.239) c	0.552 (0.037) c	4.772E-04 (3.18E-05) c	0.464 (0.031) c
65	2.681 (0.187) d	2.345 (0.178) d	0.373 (0.020) d	3.122E-04 (2.37E-05) d	0.304 (0.023) d
LSD (99%)	0.734	0.713	0.098	0.0001	0.092
Frozen/thawed commercial mashed potatoes					
25	12.244 (0.750) a	9.433 (0.313) a	1.692 (0.086) a	12.575E-04 (4.32E-05) a	1.220 (0.041) a
35	3.079 (0.160) b	2.566 (0.086) b	0.440 (0.023) b	3.418E-04 (1.15E-05) b	0.333 (0.011) b
45	1.856 (0.102) c	1.610 (0.079) c	0.258 (0.012) c	2.145E-04 (1.05E-05) c	0.209 (0.010) c
55	2.832 (0.347) b	2.528 (0.282) b	0.402 (0.051) b	3.368E-04 (3.76E-05) b	0.328 (0.037) b
65	2.403 (0.112) b, c	2.175 (0.102) b	0.331 (0.014) b, c	2.895E-04 (1.35E-05) b	0.282 (0.013) b
LSD (99%)	0.921	0.483	0.112	0.0001	0.062

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$.

LSD, least significant difference.

*Mean (SD) of four determinations.

were recorded at 55 °C; moreover, the values at this temperature differed significantly from those at any of the other temperatures. The values of all parameters were lowest at 65 °C, indicating loss of structural strength when a high sample temperature was reached. In processed mashed potato, firmness values were also higher at 55 °C than at 45 and 65 °C, although they were not the highest recorded. Mashed potato is a starchy food, and it has been proposed that the rheological properties of starch dispersions are based on the mass

fraction of starch granules (Rao, 1999). Also, gelatinisation of potato starch occurs in a temperature range of 50–60 °C depending on the variety (Suzuki *et al.*, 1994; Downey, 2003). Results suggest that at the higher experimental temperatures (chiefly 55 °C), there was some gelatinisation of the starch remaining in the products, which could account for the increase in both TPA and firmness at this temperature. In processed natural mashed potato, the lowest values for all firmness parameters were again

found at 65 °C, indicating a weakening of the structure of the product at that temperature. Data on firmness indicated weakening of the gel structure of both fresh and processed natural mashed potato when a given temperature threshold was passed. Also the firmness of natural mashed potato was lower in processed than in fresh samples, confirming that freezing and thawing weakens the structure of natural mashed potato.

In fresh and frozen/thawed commercial mashed potato (Table 4), sample temperature again significantly affected all firmness parameters. However, in both commercial samples, values for all parameters decreased with increasing sample temperature, indicating a loss of structural strength of both fresh and processed commercial mashed potato with increasing sample temperature. In this product also, parameter values were higher at 55 °C than at 45 or 65 °C; again, this could be connected with gelatinisation of the remaining potato starch, as noted previously. Data on firmness at 25 °C, like data from TPA at 55 and 65 °C, were also higher in the processed than in the fresh commercial samples, indicating that freezing and thawing of commercial mashed potato led to the creation of a coarsely aggregated structure at these temperatures. We would note that dynamic rheological data from these same products indicate that processing weakens the structure of natural mashed potato but results in a coarsely aggregated structure in commercial mashed potato (Alvarez *et al.*, 2004).

Correlation coefficients, r , between textural and firmness parameters were evaluated in each type of mashed potato. In fresh natural mashed potato, correlations between all firmness parameters were high ($r > 0.962$); on the contrary, of the TPA parameters only hardness and gumminess correlated significantly ($r = 0.744$). The highest correlations between parameters from both tests were between hardness and firmness per product gram and between gumminess and firmness per product gram ($r = 0.779$ and $r = 0.764$ respectively). In frozen/thawed natural mashed potato, correlations between all firmness parameters were high but lower than in the corresponding fresh samples ($r > 0.896$). However, correlations between TPA parameters were higher in frozen/thawed than in fresh samples: here again the correlation was highest between hardness and gumminess ($r = 0.963$).

The correlations between parameters from both tests were highest between adhesiveness and firmness per product gram ($r = 0.835$) and between springiness and firmness ($r = -0.928$). It seems, then, that in natural mashed potato, firmness per product gram was the firmness parameter that best correlated with TPA parameters. In fresh commercial mashed potato, correlations between firmness parameters were even higher than in fresh natural mashed potato ($r > 0.991$). Of the TPA parameters, there was a significant negative correlation between adhesiveness and cohesiveness ($r = -0.796$) and a significant positive correlation between springiness and cohesiveness ($r = 0.742$). In fresh commercial mashed potato there was no significant correlation between any of the parameters from the two tests. In frozen/thawed commercial mashed potato, the highest correlations occurred between the parameters of firmness ($r > 0.999$). Of the TPA parameters, there was a significant correlation between hardness and gumminess ($r = 0.810$). The highest correlation between parameters from both tests was between hardness and area under the curve ($r = 0.989$).

The very high correlations between all parameters of firmness in both fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potato suggest that these parameters are redundant and may be measuring the same effect in the purées. At the same time, reproducibility of the firmness tests was very high, while the coefficients of variation obtained from statistical analysis of the values for firmness were lower. Firmness testing appeared to be more precise, repeatable and suitable than TPA as a mechanical means of analysing the effects of sample temperature and processing on the texture of this product type.

We would recommend firmness per gram of product as a parameter in studies of mashed potato texture, as this seemed to correlate best with TPA parameters.

Sensory analysis

Table 5 shows the effect of sample temperature on the panellists' average scores for sensory attributes perceived before putting the sample in the mouth; data for both fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potato are shown. In fresh natural mashed potato and in frozen/thawed

Table 5 Effect of sample temperature on sensory attributes perceived before putting the sample in the mouth: fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes*

Temperature (°C)	Granularity	Moisture
Fresh natural mashed potatoes		
25	2.10 (0.53) a	2.43 (0.15) a
35	0.90 (0.26) b	6.73 (0.38) c
45	0.90 (0.30) b	5.40 (0.30) b
55	0.77 (0.25) b	5.63 (0.65) b
65	0.60 (0.10) b	6.87 (0.91) c
LSD (95%)	0.58	1.00
Fresh commercial mashed potatoes		
25	2.07 (0.50) a, b	3.27 (1.33) a, b
35	2.87 (1.62) a	3.33 (1.10) b
45	1.30 (0.36) b	5.57 (1.08) c
55	2.13 (0.31) a, b	1.57 (0.25) a
65	0.90 (0.44) b	4.00 (0.52) b, c
LSD (95%)	1.47	1.72
Frozen/thawed natural mashed potatoes		
25	6.80 (0.78) a	7.13 (1.20) a
35	6.57 (0.78) a	7.47 (1.34) a
45	1.33 (0.84) b	5.63 (1.68) a
55	1.20 (0.43) b	6.27 (1.43) a
65	0.77 (0.90) b	5.57 (1.74) a
LSD (95%)	0.65	1.94
Frozen/thawed commercial mashed potatoes		
25	7.53 (0.45) a	1.833 (0.551) a
35	7.07 (0.92) a	3.467 (0.907) b
45	6.47 (0.61) a	7.200 (0.700) c
55	2.20 (0.75) b	6.600 (0.872) c
65	0.40 (0.20) c	6.533 (0.208) c
LSD (95%)	1.16	1.266

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.05$. LSD, least significant difference. *Mean (SD) of five panellist's scores.

commercial mashed potato, granularity decreased significantly and moisture increased significantly with increasing sample temperature. In frozen/thawed natural mashed potato, sample temperature did not significantly affect sample moisture, whereas granularity again decreased significantly with increasing sample temperature. In fresh commercial mashed potato, granularity decreased significantly and moisture increased, although the effect of sample temperature on both sensory attributes was less significant in the commercial mashed potato. The reason why panellists detected lower granularity in both fresh and processed natural and commercial mashed potato may be that the product was further homogenised by increasing sample temperature. On the contrary, the scores for both sensory attributes were higher in the processed natural and commercial samples

than in the fresh samples, indicating that processing rendered granularity and moisture more appreciable. Table 6 shows the effect of sample temperature on the panellists' average scores for sensory attributes perceived on putting the sample in the mouth, for fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potato. Sample temperature significantly affected these sensory attributes in all the mashed potatoes, except for moisture in frozen/thawed natural samples. In general terms, the sensory attributes perceived at the time of putting the sample in the mouth increased with increasing sample temperature. These attributes were scored highest at 55 and 65 °C. TPA hardness values were highest at 55 °C for all the mashed potatoes; also, the firmness parameters were maximal at 55 °C in fresh and frozen/thawed natural mashed potato. Our results suggest that the significant increase in the scores awarded to the attributes at these temperatures could again be related to gelatinisation of the potato starch remaining in the samples, which the panellists seem to have detected. Unexpectedly, moisture scores decreased significantly with sample temperature in fresh commercial mashed potato.

Table 7 shows the effect of sample temperature on the panellists' average scores for sensory attributes perceived when preparing the sample in the mouth for swallowing, for both fresh and processed mashed potato. In fresh and frozen/thawed natural mashed potato, cohesiveness and adhesiveness significantly increased and fibrosity decreased with increasing sample temperature. The effect of sample temperature on these attributes was less significant in fresh commercial mashed potato, where fibrosity was highest in samples at 55 °C. In frozen/thawed commercial mashed potato, cohesiveness and adhesiveness also increased significantly with increasing sample temperature. The score for fibrosity of this product at 45 °C was high, as expected; we were unable to identify the trend with temperature, but noted that the 65 °C samples had the lowest score.

Finally, Table 8 shows the effect of sample temperature on the panellists' average scores for sensory attributes perceived during the final and residual phases of mastication, for fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes; it also shows the scores for overall acceptability of the products. In fresh natural

Table 6 Effect of sample temperature on sensory attributes perceived at the time of putting the sample in the mouth: fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes*

Temperature (°C)	Adhesiveness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness
Fresh natural mashed potatoes					
25	1.67 (0.68) a	4.33 (1.23) a, b	6.00 (0.56) a	2.13 (0.38) a	2.33 (0.59) a
35	4.57 (0.74) b	3.20 (0.52) a	7.53 (0.21) b	6.90 (0.56) b	4.70 (0.78) b
45	5.07 (0.98) b	5.17 (1.07) b, c	7.57 (0.40) b	6.20 (0.20) b	4.93 (0.76) b
55	5.00 (1.32) b	5.30 (0.60) b, c	7.80 (0.10) b	6.60 (0.36) b	6.50 (0.44) c
65	5.13 (0.80) b	6.30 (0.35) c	7.27 (0.55) b	6.43 (0.94) b	5.53 (0.50) b, c
LSD (95%)	1.70	1.50	0.74	1.00	1.14
Fresh commercial mashed potatoes					
25	1.83 (0.21) a	5.73 (0.55) a	6.17 (1.74) a, b	5.73 (0.67) a	3.97 (0.81) a
35	7.23 (0.25) b	6.70 (0.36) a, b	6.53 (0.78) a, b	5.23 (0.67) a	5.70 (0.44) b, c
45	6.23 (1.20) b	5.80 (0.89) a	7.80 (0.35) b	6.20 (0.46) a	5.40 (0.56) b
55	7.07 (0.47) b	7.43 (0.55) b	5.83 (0.21) a	1.33 (0.32) b	7.53 (0.57) d
65	6.27 (0.23) b	6.00 (0.69) a	6.83 (1.00) a, b	3.97 (0.58) c	6.43 (0.25) c
LSD (95%)	1.10	1.15	1.78	1.01	1.01
Frozen/thawed natural mashed potatoes					
25	2.70 (1.12) a	2.37 (0.72) a	2.43 (0.85) a	6.57 (0.72) a	2.87 (0.68) a
35	2.00 (1.12) a	2.47 (0.93) a	4.03 (1.87) a	7.33 (1.47) a	3.10 (1.19) a
45	5.20 (1.29) b	5.37 (0.93) b	5.10 (1.53) a	6.80 (0.89) a	5.50 (0.70) b
55	4.93 (1.18) b	5.43 (0.64) b	7.57 (0.84) a, b	7.53 (0.81) a	5.87 (1.33) b
65	5.33 (0.55) b	6.13 (0.68) b	7.60 (0.60) b	7.50 (0.95) a	6.10 (0.79) b
LSD (95%)	1.22	0.68	1.56	1.09	1.04
Frozen/thawed commercial mashed potatoes					
25	2.07 (0.67) a	2.87 (0.96) a	1.03 (0.25) a	2.00 (0.62) a	2.30 (0.82) a
35	1.00 (0.20) b	2.37 (0.40) a	1.00 (0.10) a	2.47 (0.55) a	2.37 (0.64) a
45	0.90 (0.17) b	1.65 (0.80) a	1.37 (0.71) a	6.27 (1.80) b	2.17 (0.25) a
55	6.53 (0.50) c	7.00 (0.95) b	4.57 (1.36) b	6.57 (0.90) b	7.17 (0.74) b
65	6.90 (0.26) c	6.93 (1.08) b	7.70 (0.36) c	7.10 (0.50) b	6.53 (0.96) b
LSD (95%)	0.74	1.59	1.30	1.82	1.32

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.05$. LSD, least significant difference.

*Mean (SD) of five panellist's scores.

mashed potato, the panellists did not find that sample temperature affected the ease of swallowing or the fibrosity of the samples. Palate coating increased with temperature, although without significant differences between 35, 45, 55 and 65 °C. In this product, the panellists found the 55 °C samples the most acceptable, but not significantly more acceptable than the 35 and 65 °C samples. In frozen/thawed natural mashed potato, the panellists again detected no effect of sample temperature on ease of swallowing. Palate coating also increased with temperature; samples at 65 °C scoring the highest. The trend of fibrosity was non-identifiable at the lowest temperatures; the 65 °C samples scored the lowest. In frozen/thawed natural mashed potato, the panellists scored the 65 °C samples highest for overall acceptability, although the scores were not significantly different from those of 55 °C samples.

The panellists awarded the 55 °C samples of fresh commercial mashed potato an unexpectedly low score for ease of swallowing and palate coating, which is possibly the reason for the significant differences found between the different temperatures. Panellists detected temperature-dependent differences in the fibrosity of samples, which decreased with temperature, although, given the nature of these products, fibrosity was not expected to be easily detectable. In fresh commercial mashed potato, panellists scored the 45 °C samples highest for overall acceptability, although the scores were not significantly different from those of 55 and 65 °C samples.

In frozen/thawed commercial mashed potato, panellists detected sample temperature-dependent differences, mainly in ease of swallowing, which increased with sample temperature. The 45 °C samples scored high for fibrosity. In processed

Table 7 Effect of sample temperature on sensory attributes perceived at the time of preparing the sample for swallowing: fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes*

Temperature (°C)	Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrosity
Fresh natural mashed potatoes			
25	3.17 (0.97) a	3.27 (1.02) a	1.23 (0.35) a
35	3.57 (1.25) a	5.40 (1.32) b	1.17 (0.29) a
45	3.27 (0.61) a	5.73 (0.11) b	0.73 (0.23) a, b
55	5.87 (0.67) b	5.90 (0.66) b	0.90 (0.35) a
65	6.03 (0.70) b	6.00 (0.61) b	0.37 (0.15) b
LSD (95%)	1.59	1.54	0.52
Fresh commercial mashed potatoes			
25	4.53 (0.71) a	4.20 (0.98) a	1.03 (0.63) a
35	7.43 (0.58) c	6.73 (0.60) c	0.77 (0.38) a
45	5.43 (0.42) a	4.40 (0.40) a, b	1.53 (0.47) a, b
55	6.73 (0.67) b, c	6.97 (1.10) c	2.10 (0.61) b
65	5.60 (0.98) a, b	5.87 (1.14) b, c	1.20 (0.20) a
LSD (95%)	1.27	1.63	0.88
Frozen/thawed natural mashed potatoes			
25	2.33 (0.84) a, b	1.90 (1.06) a	1.40 (0.79) a, b
35	2.10 (0.70) a	2.00 (1.32) a	1.93 (1.36) b
45	3.27 (0.85) b	4.93 (1.19) b	1.77 (0.84) b
55	6.13 (1.40) c	6.27 (1.40) b, c	1.10 (0.63) a, b
65	5.80 (0.78) c	6.40 (0.53) c	0.60 (0.70) a
LSD (95%)	0.99	3.04	0.92
Frozen/thawed commercial mashed potatoes			
25	3.57 (0.51) a	2.30 (0.70) a	1.70 (0.35) a, b
35	1.63 (0.40) b	1.53 (0.40) a	2.87 (1.70) b
45	1.43 (0.76) b	1.60 (0.44) a	4.90 (1.65) c
55	6.17 (1.65) c	4.73 (0.29) b	1.80 (0.30) a, b
65	5.57 (0.75) c	6.13 (0.60) c	0.63 (0.32) a
LSD (95%)	1.69	0.92	1.98

Different letters in the same column for each type of purée indicate significant differences $P < 0.05$. LSD, least significant difference. *Mean (SD) of five panellist's scores.

commercial products, panellists again scored the 65 °C samples highest for overall acceptability, although the scores were not significantly different from those of 55 °C samples. The results of instrumental measurements and sensory analysis, combined with the overall acceptability tests, show that the preferred temperature for consumption was 55 or 65 °C.

Correlations were established between the instrumental parameters and the different sensory attributes for each mashed potato type. These correlations are not included in this study for reasons of brevity, but the results showed that in commercial mashed potato, sensory attributes correlated better with textural parameters than with firmness parameters. This corroborates other

findings related to the high correlations between textural parameters and the sensory evaluation of those parameters (Szczesniak, 1963; Bourne, 1982; Peleg, 1982).

Microstructure examination

Figure 2a shows a photomicrograph of natural mashed potato product. The intercellular space was created by solubilisation of cementing materials during cooking. However, in many places the cooked cells were still firmly bound together by either degraded cementing materials or by starch gel released from damaged cells and forming cell aggregates or lumps. The cementing materials of the cell wall and middle lamella, essentially pectic substances, were more completely solubilised as a consequence of the commercial mashed potato manufacturing process. In the reconstituted product, more cells embedded in starch gel appeared separated from one another (Fig. 2c). The potato flake manufacturing process is much more drastic than the process for making natural mashed potato; the cells are thus rendered more easily separable and, as a result, more single cells can be seen in the commercial than in the natural mashed potato. The latter contains more cell aggregates, which could give it greater mechanical strength; this would account for the fact that the values of the mechanical parameters are higher in natural than in commercial mashed potato. The photomicrographs in Fig. 2b and d show close-up views of a potato cell in natural and commercial mashed potato respectively. In both potato cells, the surface is rough; the cell walls show wrinkles, ridges and folds with released starch, vascular and cementing materials attached to them as a consequence of the processing. More craters or pinholes are visible in the commercial potato cell, indicating greater cell damage. The basic processing steps of drum-drying of potato flakes, as described by Burr & Reeve (1973), include rinsing of the cooked potatoes, which causes considerable damage to the potato cells (Novais *et al.*, 1982a). After freezing and thawing of natural mashed potato, some cells still formed cell aggregates while the cell walls remained intact (Fig. 2e). A comparison of Fig. 2a, b shows why instrumental parameters are lower in frozen/thawed than in fresh natural mashed potato. When the mashed potatoes were

Table 8 Effect of sample temperature on sensory attributes perceived during the final and residual phases of mastication and on *overall acceptability*: fresh and frozen/thawed natural and commercial mashed potatoes*

Temperature (°C)	Easy to swallow	Palate coating	Fibrosity	Overall acceptability
Fresh natural mashed potatoes				
25	6.37 (0.76) a	4.80 (0.70) a	0.90 (0.10) a	5.33 (0.47) a
35	6.87 (0.83) a	7.33 (0.35) b	0.87 (0.25) a	6.67 (0.64) b
45	7.27 (1.02) a	6.73 (0.11) b	0.57 (0.21) a	5.63 (0.58) a
55	6.60 (0.66) a	6.87 (0.65) b	0.70 (0.17) a	7.50 (0.61) b
65	6.47 (0.57) a	7.17 (0.25) b	0.67 (0.29) a	7.27 (0.21) b
LSD (95%)	1.42	0.86	0.39	0.96
Fresh commercial mashed potatoes				
25	5.80 (0.44) a, b	5.30 (1.30) a	2.53 (0.65) a	4.07 (0.85) a
35	5.27 (1.07) b	5.97 (0.38) a, b	2.37 (0.25) a, b	4.30 (0.30) a
45	6.97 (0.35) a	6.97 (0.32) b	1.67 (0.25) b, c	6.20 (1.21) b
55	1.73 (0.25) c	2.60 (0.17) c	1.67 (0.70) b, c	5.37 (0.81) a, b
65	6.77 (0.81) a	6.47 (0.67) a, b	1.17 (0.25) c	6.10 (0.69) b
LSD (95%)	1.20	1.26	0.86	1.51
Frozen/thawed natural mashed potatoes				
25	6.27 (1.39) a	1.90 (1.30) a	1.87 (1.36) a, b	2.50 (1.06) a
35	6.10 (1.49) a	6.63 (0.75) b	2.37 (1.53) a	2.87 (0.90) a
45	6.87 (0.94) a	6.53 (1.10) b	1.87 (0.74) a, b	5.17 (1.46) b
55	5.80 (1.88) a	6.27 (1.69) b	1.20 (0.53) a, b	6.30 (1.39) b, c
65	7.23 (1.18) a	7.07 (1.24) b	0.80 (1.04) b	6.73 (1.07) c
LSD (95%)	1.82	1.53	1.30	1.41
Frozen/thawed commercial mashed potatoes				
25	3.43 (1.04) a	6.47 (0.45) a, b	1.50 (0.47) a	0.47 (0.47) a
35	2.27 (0.25) a	6.23 (0.78) a, b	2.87 (0.35) b	1.27 (0.35) a
45	6.40 (1.15) b	5.07 (1.22) a	6.00 (1.12) c	3.23 (1.12) b
55	6.93 (0.85) b	7.43 (0.47) b	1.17 (1.01) a	6.17 (1.08) c
65	6.53 (1.30) b	7.20 (0.72) b	0.70 (1.16) a	6.93 (1.16) c
LSD (95%)	1.80	1.42	0.98	1.62

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.05$. LSD, least significant difference. *Mean (SD) of five panellist's scores.

being frozen, part of the intracellular water was drawn out osmotically because of freezing-induced concentration of the cell mass. Thus, ice crystals were formed both outside and inside the cells, leaving most of them visibly shrunken (Fig. 2e, f). The starch gel also retrograded more fully under freeze-thaw conditions (Moledina *et al.*, 1978). The frozen mashed potatoes were thawed to about 1–5 °C. The surface of a frozen and thawed cell is relatively smooth, possibly because part of the cementing and vascular material is washed and worn down by the water on thawing, most of which remains outside the cells. Note that most of the cells are much more angular in shape than in fresh natural mashed potato (Fig. 2a). A close examination of the cell surface also revealed the formation of wrinkles, ridges and folds (Fig. 2f). In the reconstituted and frozen/thawed commercial mashed potato product all the cells and cell walls appear broken, torn apart and embedded in

a retrograded starch gel (Fig. 2g, h). Cell tearing is probably caused by the formation of ice crystals. Retrograded starch appears to be the cause of a hard final product, explaining why instrumental parameters are higher in the frozen/thawed than in the fresh commercial mashed potato.

Conclusions

In both fresh and frozen/thawed natural mashed potato, the greatest hardness and gumminess and the greatest firmness parameters were found in the samples at 55 °C. In fresh commercial mashed potato, hardness was also highest at 55 °C; in frozen/thawed commercial mashed potato, adhesiveness, springiness and cohesiveness increased with increasing temperature. Most sensory attributes perceived when putting the sample in the mouth also increased with increasing sample temperature for all the products. Results of

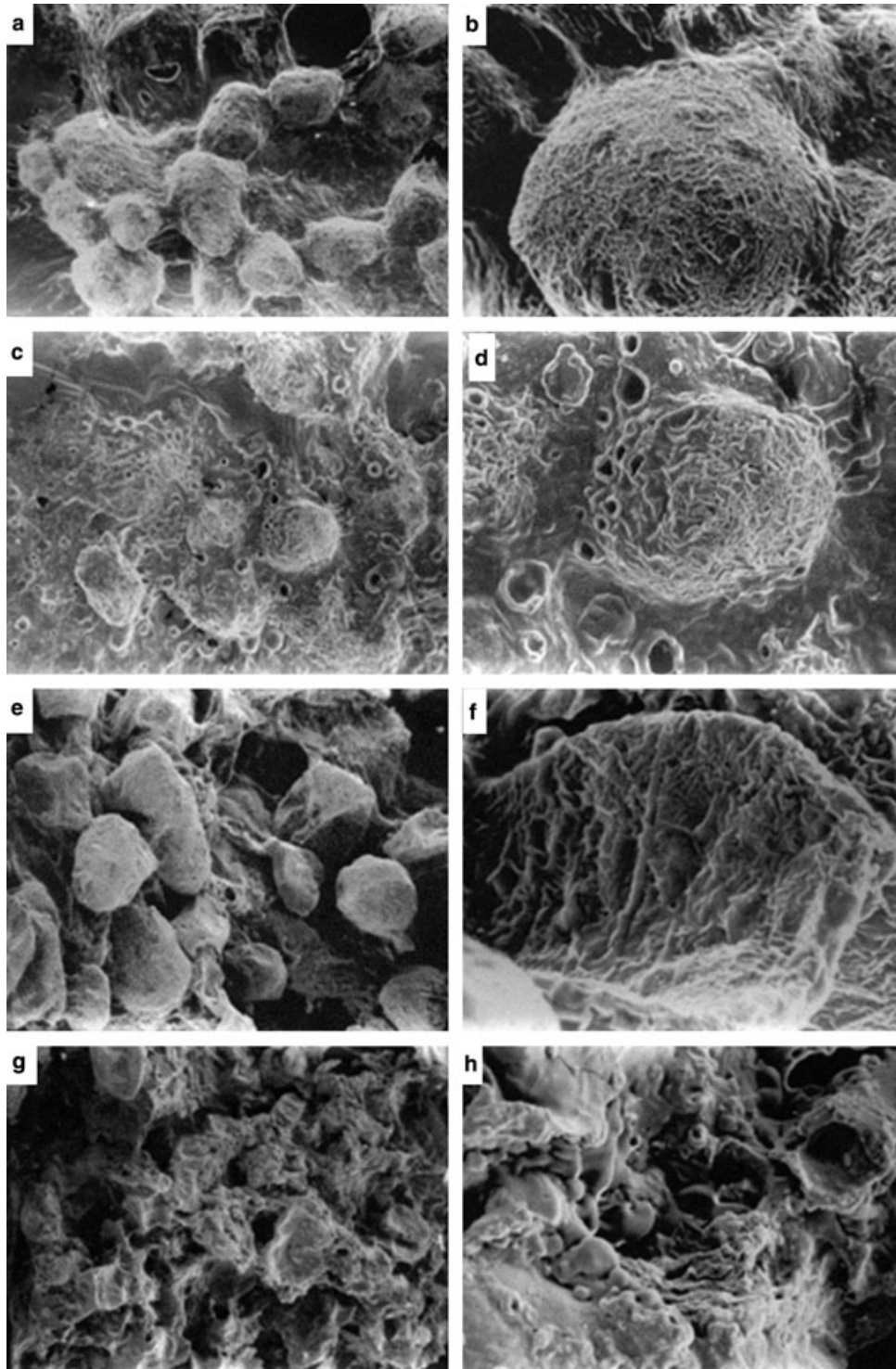


Figure 2 Microphotographs of mashed potato products: (a, b) B fresh natural (1 cm = 250 μm and 1 cm = 70 μm respectively); (c, d) fresh commercial (1 cm = 250 μm and 1 cm = 70 μm respectively); (e, f) frozen/thawed natural (1 cm = 250 μm and 1 cm = 25 μm respectively); (g, h) frozen/thawed commercial (1 cm = 454 μm and 1 cm = 70 μm respectively).

instrumental and sensory analyses indicated reinforcement of structural strength with increasing sample temperature, which could be connected with gelatinization of the starch remaining in the products. In addition, in natural mashed potato all TPA and firmness parameters, except cohesiveness, were lower in the processed than in the fresh samples, indicating that freezing and thawing weakened the product structure. In commercial mashed potato, TPA parameters at 55 and 65 °C and firmness parameters at 25 °C were higher in the processed than in the fresh commercial samples, showing that processing led to the creation of a coarsely aggregated structure. Photomicrographs of potato cells appeared to confirm the findings of instrumental parameters and sensory analysis. Firmness testing appeared to be more precise and repeatable than TPA as a mechanical test for the effects of sample temperature and processing on the texture of mashed potatoes.

Acknowledgments

The authors wish to thank the CICyT for financial support (AGL2001-2290).

References

- Alvarez, M.D., Canet, W. & Tortosa, M.E. (1997). Effect of freezing rate and programmed freezing on rheological parameters and tissue structure of potato (cv. Monalisa). *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A*, **204**, 356–364.
- Alvarez, M.D. & Canet, W. (1999). Rheological properties of mashed potatoes made from dehydrated flakes: effect of ingredients and freezing. *European Food Research and Technology*, **209**, 335–342.
- Alvarez, M.D. & Canet, W. (2001). Influence of cooking and freeze-thawing cycles on viscoelastic properties of vegetable purées. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **34**, 549–555.
- Alvarez, M.D., Fernández, C. & Canet, W. (2004). Rheological behaviour of fresh and frozen potato purée in steady and dynamic shear at different temperatures. *European Food Research and Technology*, **218**, 544–553.
- Bourne, M.C. (1982). Principles of objective texture measurement. In: *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement* (edited by G.F. Stewart, B.S. Schweigert & J. Hawthorn). Pp. 44–117. New York: Academic Press.
- Burr, H.K. & Reeve, R.M. (1973). The Processing of Potato Flakes. In: *Food Dehydration – Practices and Applications* (edited by W.B. Van Arsdel & M.J. Copley). Pp. 83–157. Westport, CT, USA: AVI Publisher Co.
- Downey, G. (2002). Quality changes in frozen and thawed, cooked puréed vegetables containing hydrocolloids, gums and dairy powders. *International Journal of Food Science and Technology*, **37**, 869–877.
- Downey, G. (2003). Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed puréed cooked potatoes: some introductory studies. *International Journal of Food Science and Technology*, **38**, 857–868.
- Karlstrom, B. & Jonsson, L. (1977). The Texture of Mashed Potato in Catering. In: *Catering Equipment and Systems Design* (edited by G. Glew). Pp. 315–330. London: Applied Science Publisher Ltd.
- Moledina, K.H., Fedec, P., Hadziyev, D. & Ooraikul, B. (1978). Ultrastructural changes in potato during potato granule process as viewed by SEM. *Starch/Stärke*, **30**, 191–199.
- Novais, A., Hanson, S.W. & Ryley, J. (1982a). The texture of mashed potatoes in catering I. The background. The contribution of hedonic texture to overall preference. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **15**, 295–302.
- Novais, A., Hanson, S.W. & Ryley, J. (1982b). The texture of mashed potatoes in catering II. The breakdown of hedonic texture into non-hedonic textural components. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **15**, 343–347.
- Ooraikul, B. (1974). Objective method for evaluation of texture of dehydrated mashed potatoes using sensory evaluation as a guideline. *American Potato Journal*, **51**, 105–114.
- Peleg, M. (1982). The basics of solid foods rheology. In: *Food Texture. Instrumental and Sensory Measurement* (edited by H.R. Moskowitz). Pp. 1–33. New York: Marcel Dekker Inc.
- Pons, M. & Fiszman, S.M. (1996). Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems. *Journal of Texture Studies*, **27**, 597–624.
- Rao, M.A. (1999). Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. In: *Rheology of Fluid and Semisolid Foods. Principles and Applications* (edited by G.V. Barbosa-Cánovas). Pp. 25–59. MD, USA: Aspen Publishers Inc.
- Rico, R., Alvarez, M.D. & Canet, W. (1995). Sistema de adquisición y análisis de datos. *Eurofach Electrónica*, **18**, 60–65.
- Suzuki, A., Shibamura, K., Takeda, Y., Abe, J. & Hizukuri, S. (1994). Structures and pasting properties of potato starches from Jaga Kids Purple '90 and Red '90. *Journal of Applied Glycoscience*, **41**, 425–432.
- Szczesniak, A.S. (1963). Objective measurement of food texture. *Journal of Food Science*, **28**, 410–420.
- UNE 87025 (1996). *Manual de análisis sensorial. Tomo I – Alimentación*. Pp. 167–186. Madrid: Aenor.

CAPÍTULO I.4

Efecto de las condiciones de congelación y descongelación y de la conservación al estado congelado en la calidad de purés de patata

“Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes”

Se estudia el efecto de los procesos de congelación y descongelación en la calidad de dos tipos de puré de patata, uno natural elaborado a partir de tubérculos de patata fresca (cv. *Kennebec*), y el otro denominado comercial, reconstituido a partir de copos deshidratados, utilizando para ello tres temperaturas de congelación (-80, -40 y -24 °C) y dos métodos de descongelación (aire a 4 °C y microondas). Para ello, los purés se congelaron mediante convección forzada de aire a -40 °C, se conservaron al estado congelado y temperatura constante (-24 °C) hasta un máximo de un año y se descongelaron en aire a 4 °C. La textura y comportamiento reológico de los purés se evaluó mediante ensayos instrumentales TPA, penetración, y diferentes ensayos de reometría dinámica y estacionaria. Se determinó también el color, la materia seca, el contenido en sólidos solubles y se realizaron diferentes evaluaciones sensoriales. En el puré natural, la consistencia derivada del ensayo TPA y los parámetros oscilatorios evidenciaron que el procesamiento da lugar a un producto más blando que el control fresco. Para las tres temperaturas de congelación utilizadas, estos parámetros fueron inferiores en las muestras descongeladas en aire, lo cual puede atribuirse a la gelatinización del almidón procedente de células dañadas en la descongelación en microondas. No se observaron diferencias significativas en la aceptabilidad global de las muestras congeladas a -80 y a -40 °C, lo que evidencia que los panelistas no distinguieron las muestras descongeladas por ambos métodos. En el puré natural, al incrementarse la duración de la conservación al estado congelado se obtuvo un producto con una textura instrumental más firme, más oscuro (L^*/b^* ratio más elevado) y con más sólidos solubles. Sin embargo, los panelistas puntuaron las muestras conservadas 0, 3 y 12 meses como igualmente aceptables, evidenciando como el puré natural congelado puede soportar un período de conservación de hasta 1 año, sin que se aprecie un detrimento de su calidad. En el puré comercial, los parámetros del ensayo de penetración y las propiedades oscilatorias evidenciaron que el procesamiento da lugar a un producto más firme que el control fresco, lo que puede atribuirse a la retrogradación del almidón gelatinizado. El método de descongelación tuvo un efecto significativo en los parámetros determinados, que fueron inferiores en las muestras descongeladas en aire. La estructura y calidad del puré comercial fue más drásticamente afectada por el proceso de congelación y, por lo tanto, no es recomendable la congelación de este producto bajo las condiciones estudiadas. El puré natural debe congelarse a velocidad rápida y descongelarse en microondas al objeto de obtener un producto lo más similar posible al producto fresco. Si las muestras se congelan mediante convección forzada de aire a -40 °C, pueden soportar la conservación al estado congelado durante un año.

Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes

M Dolores Álvarez,* Cristina Fernández and Wenceslao Canet

Department of Plant Foods Science and Technology, Instituto del Frío-CSIC, José de Novaís 10, E-28040 Madrid, Spain

Abstract: The effects of freezing temperature (–80, –40 or –24°C) and thawing mode (microwave or overnight at 4°C) on quality parameters of mashed potatoes made from tubers (cv Kennebec) and from potato flakes were examined, as was the effect of long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes. Mashed potatoes were tested for texture profile analysis (TPA) and cone penetration, oscillatory and steady rheometry, colour, dry matter, Brix and sensory analyses. In natural mashed potatoes, TPA hardness and oscillatory parameters showed that processing resulted in a softer product than the fresh control. The parameters were lower in the samples thawed at 4°C than in those thawed by microwave at all the freezing temperatures used, which may be ascribed to gelatinisation of the starch released from damaged cells. Differences from the freshly prepared product decreased when the samples were frozen at –80°C and thawed by microwave. No difference was found in sensory acceptability between samples frozen at –80 and –40°C, which probably reflects the panellists' mixed preferences for air-thawed *versus* microwave-thawed samples. Increasing the time in frozen storage led to a natural mash with a firmer texture, higher L^*/b^* value and Brix; nonetheless, panellists found the samples at 0, 3 and 12 months of frozen storage equally acceptable. In commercial mash, penetration and oscillatory parameters showed that processing made for a firmer product than the fresh control, probably owing to retrogradation of gelatinised starch. Thawing mode had a significant effect on parameters, which were lower in the samples thawed at 4°C. The structure and quality of commercial mash was more detrimentally affected by freezing and, therefore, we would not recommend either freezing or frozen storage of this mashed potato in the used conditions. Natural mash made from Kennebec potatoes should be frozen quickly and thawed by microwave in the conditions described to obtain a product more similar to that freshly made. If the samples are frozen by air blasting at –40°C, the product can withstand frozen storage for one year.

© 2005 Society of Chemical Industry

Keywords: freezing; thawing; frozen storage; quality; mashed potatoes

INTRODUCTION

The market for ready-meals in Spain expanded rapidly in the period 1995–1999, with growth underpinned by beneficial macroeconomic conditions and increasing demand for convenience foods.¹ Frozen ready-meals are the largest sector in terms of volume and value; there is an increasingly wide variety of frozen ready-meals available in Spain due to limitations associated with cook–chill ready-meals, which have a relatively short shelf-life. Along with the advantage of extended shelf-life, frozen ready-meals also offer better manufacturing and distribution flexibility, food safety and extended storage time.² A whole range of frozen vegetable-based ready-meals has been launched by the industry in the last year.

Mashed potato can be a suitable food for freezing as a ready-meal component or as a single product

as potato gratin. There are various stages in the production of frozen potatoes during which significant product quality loss can be initiated: the initial processing and preparation prior to freezing, the freezing step itself, and frozen storage following freezing.^{3,4} Freezing of mashed potatoes involves initial processing, freezing followed by frozen storage, and thawing. Freezing of foods can have a detrimental effect on their sensory and water-holding properties as a result of physical disruption of cells or cell components⁵ or of changes in the structure of certain macromolecules.⁶ The effect of freezing conditions on the quality of freeze-chilled reconstituted mashed potato has been examined.^{7,8} Freeze-chilling led to a significantly darker, firmer product (higher probe penetration force) and increased centrifugal drip loss compared with chilled product. The length of

* Correspondence to: M Dolores Álvarez, Department of Plant Foods Science and Technology, Instituto del Frío-CSIC, José de Novaís 10, E-28040 Madrid, Spain

E-mail: ifrat44@if.csic.es

Contract/grant sponsor: CICYT; contract/grant number: AGL2001-2290 and AGL2004-01780/ALI

(Received 13 September 2004; revised version received 30 November 2004; accepted 14 March 2005)

Published online 19 July 2005

time in frozen storage had no effect on drip loss, firmness/adhesiveness, vitamin C content, total viable count, or sensory score for freeze-chilled and frozen mashed potato from three potato cultivars.⁹

Whenever frozen mashed potatoes have to be thawed before consumption, the final thawing method and conditions may considerably alter their physical properties. Few studies compare the effects of thawing methods and conditions on the quality of either solid vegetable tissues or semisolid products. Rheological properties of frozen vegetable purees are reportedly affected more by the thawing conditions than by the number of freeze–thaw cycles applied.¹⁰ Saucepan thawing increases the values of these properties, apparently as a result of heavy water loss during heating. In addition, consumers routinely use microwave appliances to thaw and heat frozen foods.¹¹ In view of the importance of temperature history for product functional and sensory properties, it is clearly important to obtain information on the effects of such thermal treatment.

Previous studies had shown that, among various potato varieties, the tubers of Kennebec variety were suitable for producing fresh mashed potatoes of consistent quality. The purpose of the present research was to test the suitability of freshly prepared mash (made either from the Kennebec potato variety or reconstituted from commercial potato flakes) to withstand the freezing and thawing processes by using different freezing rates and thawing methods. Since freezing of mashed potatoes involves frozen storage prior to thawing, another other aim was to study the effect of long-term frozen storage at constant temperature on the quality of both products.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of samples

For preparation of the first type of mashed potato, which we have called natural, fresh potato, tubers (cv Kennebec) from Galicia, Spain, were selected. The tubers were manually washed, peeled and diced. Natural mashed potatoes were then prepared from 395 g of potatoes, 150 mL of milk, 100 mL of water and 5 g of salt using a Thermomix (Vorwerk España, M.S.L., S.C., Madrid, Spain) TM 21 apparatus. The ingredients were cooked for 20 min at 100 °C (blade speed 100 rpm), and the amount of liquid evaporated during boiling was determined by weighing the ingredients before and after boiling. This was then compensated for by addition of boiling water and the ingredients were again cooked at 100 °C for 5 min. The mash was immediately triturated for 40 s (blade speed 2000 rpm). The product was then immediately homogenised through a stainless steel sieve (diameter 1.5 mm). For preparation of the second type of mashed potato, which we have called commercial, aseptically packed commercial dehydrated potato flakes (Maggi) were reconstituted and mashed potatoes were then prepared according to the label instructions and

reconstituted from potato flakes, butter, milk, water and salt ingredients. Natural and commercial products were made up in 650 g batches and in both types a sample consisted of a complete batch. Following preparation, in both types, samples were packed in polyethylene plastic, sealed under light vacuum (−0.05 MPa) on a Multivac packing machine and immediately frozen and thawed according to the different freezing and thawing regimes as indicated below. Large thin packs were made for minimising the differences in freezing and thawing rates between mashed potato at the surface and deep within the pack.

Freezing and thawing procedures

Mashed samples were frozen at three different temperatures and rates and thawed by two different methods or modes. For calculation of the freezing rates, air and product temperatures were monitored by K-type thermocouples (NiCr/NiAl; −200 to +1000 °C) using a Multi measurement system MMS3000 (model T4, Commtest Instruments, Christchurch, New Zealand). Product temperature was measured by placing the thermocouple at the thermal centre of the pack. The software permitted real-time data gathering and storage and, therefore, the freezing rates in the different freezing modes could be calculated. The fastest freezing rate (1.09 ± 0.10 °C min^{−1}) was obtained by freezing the samples in a Hetofrig deepfreezer type CL 410 (Heto Lab Equipment A/S, Allerød, Denmark) operating with air circulated by gravity at −80 °C until the temperature at the thermal centre of the pack reached −18 °C. An intermediate freezing rate (0.54 ± 0.04 °C min^{−1}) was obtained by freezing the samples in a lab-freezer (model 0–6373, Frigoscandia, Helsingborg, Sweden) by air blasting at −40 °C until the temperature at the thermal centre reached −18 °C. The slowest freezing rate (0.24 ± 0.08 °C min^{−1}) was obtained by freezing the samples in a domestic freezer operating with gravity-circulated air at −24 °C until the temperature at the thermal centre reached −18 °C. The given freezing rates are the average values of four freezing processes at the same conditions (−80, −40 and −24 °C, respectively). After freezing, the samples were placed for storage in a domestic freezer at −24 °C, and were left for 7 d before thawing. For the microwave-thawing procedure, the packed frozen mashed samples were unpacked, placed immediately in appropriate flat microwave trays and then thawed by means of a Samsung M1712N microwave oven. The samples were always placed in the same position and were irradiated for a total of 20 min at an output power rating of 600 W. The power setting was 100%. Thawing was conducted in two steps. Initially, the samples were irradiated for 15 min and then removed from the microwave and stirred gently (shear rate ≈ 10 s^{−1}) with a spoon for 1 min in order to improve the temperature distribution and homogenise the sample temperature. The samples were then placed back in the microwave and irradiated for an additional

5 min under the same conditions. After this procedure, the temperature reached by the thermal centre of the product was always measured ($50 \pm 5^\circ\text{C}$). For the air-thawing procedure, the packed frozen samples were allowed to thaw overnight at 4°C in a domestic refrigerator (common regime temperature used in domestic refrigeration). These two thawing modes were assumed to produce a fast and a slow thawing rate, respectively. Each freezing/thawing combination was replicated twice for each type of mashed potato.

Long-term frozen storage

The mashed potatoes used in this trial were prepared as described above, frozen by air blasting at -40°C (intermediate freezing temperature), stored at -24°C for 0, 3, 6, 9 and 12 months and thawed overnight at 4°C (slow thawing). Each testing date was replicated twice for each type of mashed potato.

Heating of samples

After thawing, all the samples were allowed to reach 55°C by placing them in a Hetofrig CB60VS water bath (-30°C to $+110^\circ\text{C}$). Water and product temperatures were monitored by K-type thermocouples (NiCr/NiAl; -200°C to $+1000^\circ\text{C}$) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of thermal process control.¹² The selected sample testing temperature was 55°C , since results from different analyses showed that this is the preferred temperature for consumption of mashed potato.¹³

Objective texture measurements

Tests were performed with a TA.HDi Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd, Godalming, UK) using a 25 N load cell and the application program provided with the apparatus (Texture Expert for Windows™, version 2.61). During the tests, the mashed potato samples were kept at 55°C by means of a Temperature Controlled Peltier Cabinet (XT/PC) coupled to a separate heat exchanger and PID control unit.

Texture profile analysis tests

For the TPA tests, a flat 35 mm diameter aluminium plunger (SMS P/35) was used, which penetrated a 60 mm diameter stainless steel vessel containing 50 ± 1 g of mashed potatoes. The following experimental conditions were selected for each TPA test: deformation rate (180 mm min^{-1}), compression level (33.3%), and a rest period of 5 s between cycles. Measurements were performed in quadruplicate and the results averaged at each treatment combination. From the curve generated by such a test, according to the program User Guide (Texture Expert for Windows, version 1.0, Stable Micro Systems), the textural parameters are automatically calculated by the software as follows: hardness (N) is given as the first force peak if there are only two peaks found, or the second

peak if there are three peaks found on the TPA curve. Adhesiveness (N s) is the negative area between the point at which the first curve reaches a zero force value after the first compression and the start of the second curve. Springiness is calculated as the ratio of the distance or time from the start of the second area up to the second probe reversal over the distance or time between the start of the first area and the first probe reversal. Cohesiveness is calculated as the ratio of the positive force area during the second compression portion to that during the first compression. Gumminess (N) is calculated as hardness multiplied by cohesiveness.

Cone penetration tests

For performing the tests, a spreadability rig was used, consisting of a 45° conical probe/perspex (P/45 C) that penetrated a conical sample container containing 7 ± 0.1 g of mashed potatoes. Tests were carried out at a deformation rate of 180 mm min^{-1} . Measurements were performed in quadruplicate and the results averaged at each treatment combination. The firmness (N), the area under the curve of force *versus* time (N s), the firmness per gram of product (N g^{-1}), the area under the curve per displaced volume (N s mm^{-3}) and the average force (N) were all obtained from the curve of force *versus* time.

Oscillatory and steady rheological studies

A Bohlin (Bohlin Instruments Ltd, Cirencester, Gloucestershire, UK) CVR 50 controlled stress rheometer was used to conduct small-amplitude oscillatory shear (SAOS) experiments and steady shear using a plate–plate sensor system with a 2 mm gap (PP40, 40 mm) and a solvent trap to minimise moisture loss during tests. Samples were allowed to relax 5 min before rheological measurements were made, such as equilibration time after loading the sample on the sensor system. Temperature control at 55°C was achieved with a Peltier Plate system (-40 to $+180^\circ\text{C}$). Dynamic shear data were obtained over the range 0.1 – 100 rad s^{-1} at very low strains. The applied strains were dependent on product type but were mostly below 10^{-3} . The linear viscoelastic domain was determined for each sample from stress sweeps at 1 rad s^{-1} . In preliminary experiments, the effects of three frequencies, 0.1, 1 and 10 rad s^{-1} , on the linear viscoelastic domain were investigated: there was little apparent difference in the domains obtained at these three frequencies. Bohlin software was used to obtain experimental data and to calculate the phase angle (δ), the complex modulus (G^*), the storage modulus (G'), the loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) at each test frequency. Flow curves were obtained at shear rates of 0.1 – 100 s^{-1} , which is the range most relevant to food texture studies.¹⁴

Colour

The colour of the potato samples in the pots was measured using a HunterLab (Reston, VA, USA)

model D25 colour difference meter fitted with a 5 cm diameter aperture. Measurements were performed in triplicate and the results averaged. Results were expressed in the $L^*a^*b^*$ scale, where L^* is the luminance, a^* represents the green–red colour axis and b^* the blue–yellow axis, as recommended by the International Commission on Illumination in 1976. Colour was also expressed as L^*/b^* , ie the white/yellow ratio.^{7–9}

Dry matter

Determinations were made by drying in an oven at 75 °C for 18 h. Samples were weighed using a Mettler AT 100 analytical scale accurate to 0.00001 g. The initial weight of each sample was approximately 10 g. Measurements were performed in triplicate and the results averaged.

Brix

Brix values were measured with an Atago (Itabashi-ku, Tokyo, Japan) dbx-30 refractometer. Measurements were performed in triplicate and the results averaged.

Sensory analysis

Sensory texture profiling was conducted by a five-member panel previously trained specifically on potato purees. Texture profile was modified to evaluate frozen vegetables purees.¹⁵ Scores for sensory attributes were based on a nine-point descriptive intensity scale that was converted to a 1–9 numerical scale for statistical analysis, where 1 = not detectable and 9 = extremely intense. Profile attributes were classified into four groups: attributes perceived before placing the sample in the mouth (granularity and moisture); attributes perceived at the time of placing the sample in the mouth (adhesiveness, denseness, homogeneity, moisture and firmness); attributes perceived upon preparing the sample in the mouth for swallowing (cohesiveness, adhesiveness, fibrousness); and attributes perceived during final and residual phases of the mastication process (ease of swallow, palate coating and fibrousness). Mashed potato samples were also subjected to an overall acceptability test based on all sensory attributes (texture, colour, taste) on a hedonic scale of 9 points (9 = like extremely, 1 = dislike extremely).

Statistical analysis

For analysis of the effect of freezing and thawing conditions on the different quality parameters studied, results were subjected to multifactor analysis of variance (ANOVA) using STATGRAPHICS (version 5.0, STSC Inc., Rockville, MD, USA) on 6 freezing/thawing combinations \times 2 replicates with 11 degrees of freedom. The long-term trial data were tested by ANOVA on 5 test data \times 2 replicates with 9 degrees of freedom. Where significant differences were present, individual treatments were compared using the least significant difference test (LSD, 95% and 99%). In the study of freezing and thawing

conditions, fresh samples of both mashed potatoes at 55 °C were used as controls. Results of the various quality parameters for fresh samples are shown for comparison with treated samples; however, they were not included in the statistical analysis so as not to mask differences caused by freezing and thawing treatments.

RESULTS AND DISCUSSION

Freezing and thawing conditions

Objective texture measurements

Figure 1 shows the effect of freezing and thawing conditions on four TPA parameters for natural and commercial products. In natural mashed potatoes, freezing temperature had a non-significant effect on hardness, whereas the thawing mode had a significant effect on this parameter (Fig 1(a)). Hardness values were lower in all the processed samples than in the fresh control. Similar results were reported by Redmond *et al.*,⁹ who found that penetration force values were lower in frozen mashed potatoes from different varieties than in the respective fresh products. In this study, different potato varieties were not used, since previous studies had pointed out the suitability of the Kennebec variety to produce fresh mashed potatoes of the preferred quality. Moreover, at each freezing temperature hardness was always significantly lower in the samples thawed at 4 °C. Hardness was greatest in the samples frozen at –80 °C and thawed by microwave; this value was the closest to the value obtained in the fresh control. This result corroborates previous findings, since it has been well established that a fast freezing rate results in a better quality product owing to the formation of small intracellular ice crystals, as opposed to the large ones that form during slow freezing.^{16–20} In commercial mash, freezing temperature did have a significant effect on sample hardness. Hardness values were highest in the samples frozen at the intermediate temperature, which were even higher than the values obtained for fresh commercial control. This difference from the fresh control may be related to sponge formation due to amylose retrogradation.²¹ Again, hardness values were lower when the product was thawed at 4 °C. Also, values were lower at –80 °C than at –40 °C, irrespective of the thawing mode. Redmond *et al.*,⁸ reported a similar result, namely that lowering of the freezing temperature resulted in a softer sample in freeze-chilling reconstituted mashed potatoes thawed at 4 °C.

In natural mashed potatoes, freezing temperature and thawing mode significantly affected the sample adhesiveness, and the interaction between effects was also significant (Fig 1(b)). At –80 and –40 °C, the adhesiveness of the microwave-thawed samples was considerably greater than that of the fresh control. In air freezing and thawing, on the other hand, adhesiveness values were lower than in fresh-prepared samples, which corroborates previous findings.⁹ In commercial mash, only freezing temperature had a significant effect on adhesiveness, which was much higher in all the processed samples than in the fresh ones, especially at –80 °C.

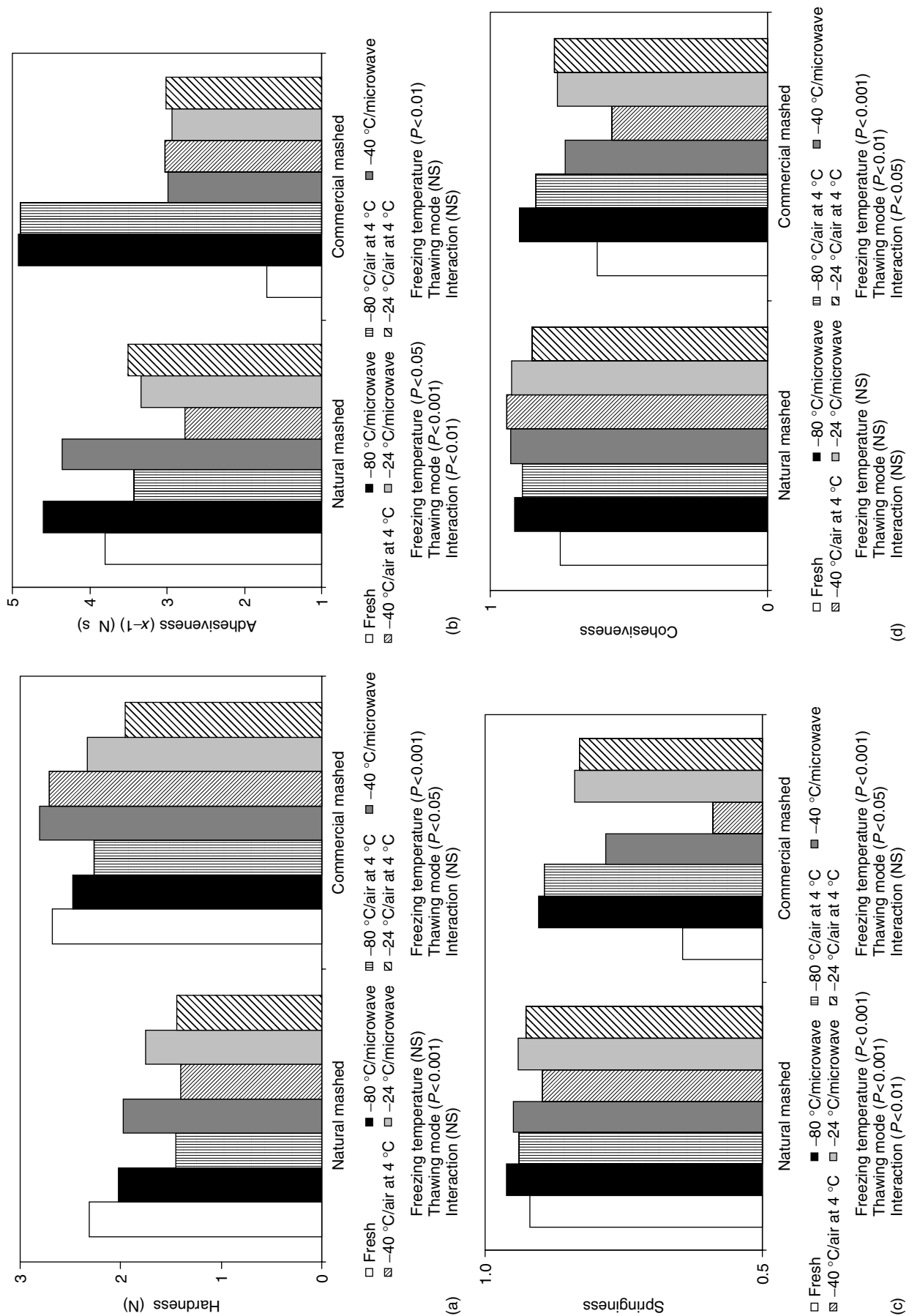


Figure 1. Effect of freezing and thawing conditions on (a) hardness, (b) adhesiveness, (c) springiness and (d) cohesiveness for natural and commercial mashed potatoes.

In both products, freezing and thawing conditions significantly affected sample springiness, which was higher with decreasing freezing temperature and lower in the samples thawed at 4 °C (Fig 1(c)).

The studied effects were not significant in the case of cohesiveness of natural mashed potato samples (Fig 1(d)). In commercial mash, cohesiveness values were highest in the samples frozen at -80 °C. The interaction between effects was also significant ($P < 0.05$). In both mashed potatoes, in most cases sample springiness and cohesiveness were higher than in the fresh controls.

These TPA parameters seem to be more appropriate than the rest for detecting freezing-induced retrogradation of starch in the products under all the conditions assessed. In natural mashed potatoes, the freezing temperature and thawing mode significantly affected the gumminess of the samples, whereas only the thawing mode had a significant effect on this parameter in commercial mashed potatoes (Fig 2(a)). In both products, gumminess values were always lowest when thawing was slowest. In general terms, in natural mash textural parameters were more significantly affected by the thawing mode than by the freezing temperature, whereas in commercial mash the opposite was the case.

It has been reported that one of the major textural problems with reconstituted mash is stickiness/firmness.⁸ This is due to an excessive amount of extracellular free starch produced both by diffusion of starch through the cell walls during cooking and by rupture of the cooked cell walls during mashing and mixing.²² Ice crystal formation during freezing could lead to further destruction of cell walls and therefore availability of more free starch for retrogradation. This may explain why the frozen-thawed commercial mash generally had higher TPA parameter values than the fresh control. On the other hand, freezing appeared to cause less structural damage in natural mashed. Results have shown the importance of considering different thawing modes in this product, since final thawing may mask the true effect of the freezing rates.¹⁰

Figure 2(b) shows the effect of the freezing and thawing conditions on the firmness per gram of product from cone penetration tests of natural and commercial mashed potatoes. In both products, freezing temperature, thawing mode and their interaction had similar and significant effects on all the firmness parameters ($P < 0.01$); plots for the rest of the parameters have therefore been omitted for the sake of brevity. In both types of mash, the highest values occurred in samples frozen at -40 °C and thawed by microwave; these were higher than the corresponding values in the fresh controls. However, in natural mash this value did not differ significantly from that of the samples frozen at -80 °C and thawed by microwave. Unexpectedly, the lowest firmness values were found for samples frozen at -80 °C and air-thawed. At all freezing temperatures, firmness per gram of product

was lower in the samples thawed at 4 °C; like the TPA parameters, this showed that natural mashed potatoes were softer when air-thawed than when microwave-thawed. In commercial mash, the values were lowest in samples frozen at -24 °C and air-thawed. At -40 and -24 °C, firmness per gram of product was also significantly lower in the air-thawed samples, indicating that, as in the case of natural mashed potato, air-thawing produced softer samples. Gelatinisation of the starch gel released from damaged cells may be the cause of the increased gel strength found in both products when microwaving was used. Note that in commercial mash all the processed samples had higher firmness values than the fresh controls. The cone penetration test parameters clearly show that freezing caused more cell damage in the commercial mash.

Oscillatory rheometry

In both types of mashed potato, freezing and thawing conditions significantly affected G^* , G' , G'' and η^* values ($P < 0.01$), whereas the effect of interaction on dynamic parameters was not significant. The only significant interaction found was between freezing temperature and thawing mode for G'' in commercial mash ($P < 0.05$). Figures 2(c) and (d) show the results obtained for complex viscosity and loss modulus oscillatory parameters. Clearly, the behaviour of the two mashes in reaction to processing in comparison with the respective fresh controls was completely different. In natural mash, dynamic parameters of the product after all the freezing-thawing combinations used were lower than in the fresh control, whereas in commercial mash the opposite was true. The results corroborate previous studies showing that freezing at -80 °C followed by thawing at 4 °C weakened the structure of natural mashed potatoes and resulted in a coarsely aggregated structure in the commercial product owing to retrogradation of starch.¹³ In natural mash, oscillatory parameters were highest at the fastest freezing and thawing rates. In commercial mash, the complex viscosity and loss modulus were highest in the samples frozen at -40 °C and thawed by microwave, although these did not differ significantly from the samples frozen at -80 °C and thawed by microwave. In both types of product and at all freezing temperatures used, the values of the four dynamic parameters were lower in the air-thawed samples, corroborating the results of the TPA and penetration tests.

The differing textural and rheological behaviour of both types of fresh mashed potato in reaction to freezing-thawing may be ascribed to the state of their structural components. Fresh natural mashed potato contains more cell aggregates than fresh commercial mashed potato (Canet *et al*, unpublished). After freezing and thawing of natural mashed potato, some cells still form aggregates, whereas in frozen-thawed commercial mashed potato, all the cells and cell walls appear broken, torn apart and embedded in

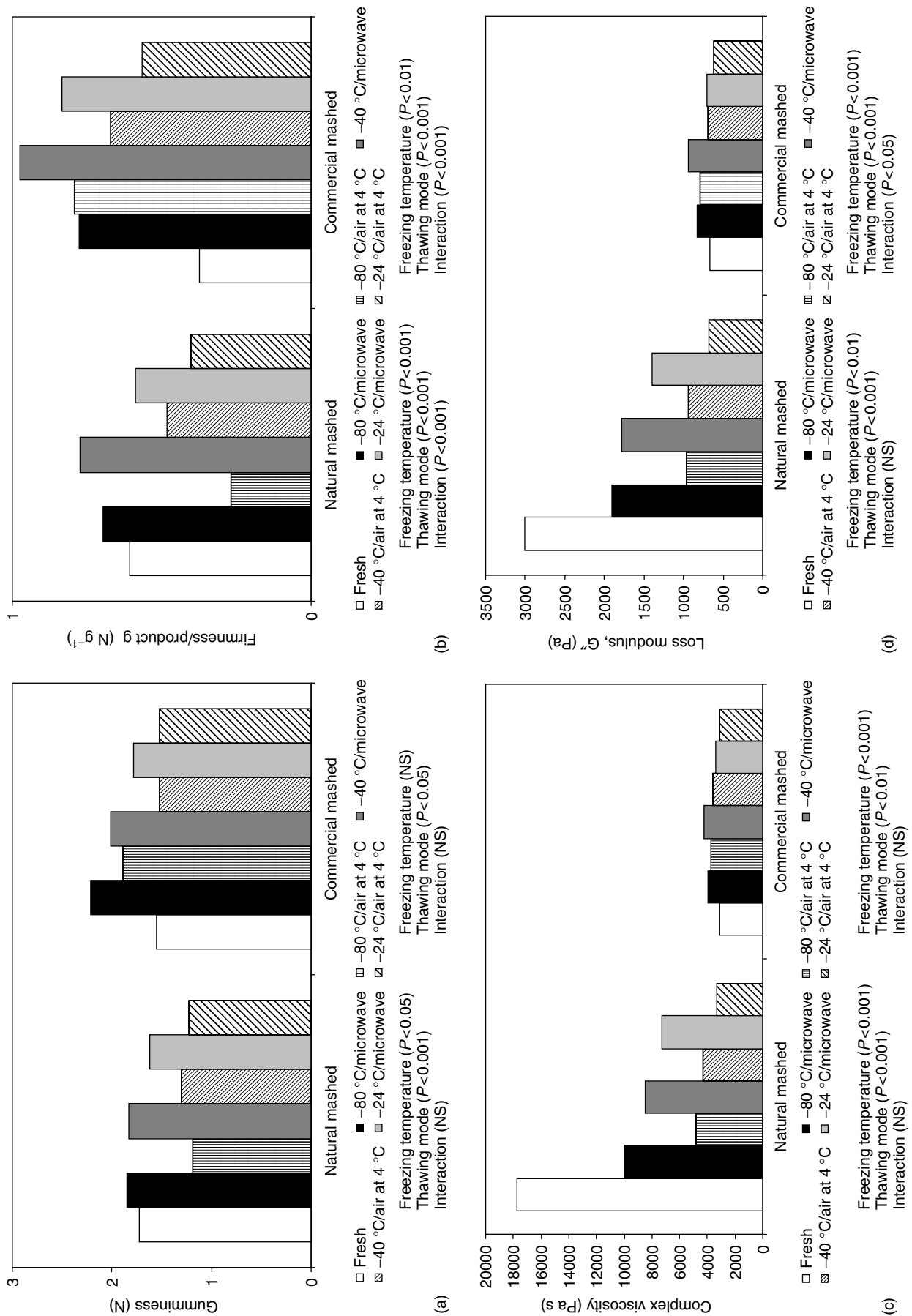


Figure 2. Effect of freezing and thawing conditions on (a) gumminess, (b) firmness per gram of product, (c) complex viscosity and (d) loss modulus for natural and commercial mashed potatoes.

a retrograded starch gel; this appears to be the cause of the hard final product, as indicated by textural and rheological tests.

Colour, dry matter and Brix measurements

In natural and commercial mashes, the freezing temperature and thawing mode and their interaction significantly affected the L^*/b^* ratio (Fig 3(a)). In general, in both products, after processing L^*/b^* values were lower than in the fresh controls, and as a result the frozen–thawed mashed potatoes were darker than the fresh products. Also, frozen mash made from reconstituted potato flakes were darker (lower L^*/b^* ratio) than non-frozen potatoes.⁷ Colour is often the first parameter by which a consumer judges a food product before purchase.²² Of course, this darkening should not be of major importance, since anyone presented with frozen mash is unlikely to have a fresh sample with which to compare it. In both mash types, lower freezing temperatures decreased the differences in brightness with the fresh controls. Also, in both types the final products were darker than when rapid microwave thawing was used. Other authors have reported no difference in colour between mashed potato samples frozen at -30 , -60 and -90°C .⁸

In both types of mash, only the thawing mode significantly affected ($P < 0.001$) dry matter (Fig 3(b)). Dry matter percentages were lower in the air-thawed samples, indicating that microwave thawing produced lower moisture content than air-thawed samples or fresh controls. This decrease (drying) is probably at least partly the reason why the microwave-thawed samples were darker, as noted above. Dry matter contents in natural mash were similar to those measured directly in six potato cultivars by Hopkins and Gormley;²³ it can therefore be concluded that the preparation process for natural mash does not alter the dry matter content of the original potato tuber. Dry matter content was higher in commercial than in natural mashed potatoes in all freezing–thawing combinations. The correlation between dry matter and degree of retrogradation (starch paste) was negative.²³ Consequently, the results suggest that microwave thawing causes less starch retrogradation than air thawing.

In both mashed potatoes, freezing temperature, thawing mode and their interaction significantly affected the total soluble solids (Fig 3(c)), which were higher in the microwave-thawed samples and increased with increasing freezing temperature. As noted above, microwave thawing decreased moisture content in both types of mash and led to a higher concentration of total soluble solids in the samples. Freezing damages vegetable cells mainly when the rate is slow. Because of the greater breakdown in the cell structure produced by freezing at -24°C , there was more fluid loss and hence increasing Brix in the mashed potatoes. Note that processing produced a higher Brix in the mashed potato as compared to the fresh controls, especially in the case of natural mash.

Sensory analysis

In both types of mashed potato, granularity and moisture perceived before putting the sample in the mouth increased with decreasing freezing temperature (Table 1). In addition, the panellists found that the air-thawed samples were significantly more moist than the microwave-thawed samples, which correlates well with the dry matter measurements. Also, in both types of mash, sample adhesiveness, denseness, homogeneity and firmness decreased with decreasing freezing temperature; the scores assigned by the panellists were mostly lower in the air-thawed samples, which correlates well with the results for TPA, penetration and oscillatory parameters. Moisture perceived at the time of putting the sample in the mouth was again lower in the microwave-thawed samples. The panellists found that cohesiveness and adhesiveness were higher in the samples frozen at -80°C than in the samples frozen at -24°C , and significantly lower in the air-thawed samples (Table 2), which also correlates well with the TPA parameters, especially in commercial mash. In these last, the fibrousness perceived at the time of preparing the sample for swallowing was higher in the samples frozen at -24°C and also higher in the samples thawed by microwave. The effects of freezing and thawing conditions on the sensory attributes perceived during final and residual phases of mastication were detected by the panellists most significantly in commercial mashed potatoes, mainly due to increased fibrousness with decreasing freezing temperature (Table 2). The panellists' scores again indicate that freezing caused more structural damage to the commercial mash. Only freezing temperature had a significant effect on the overall acceptability of both mashed potatoes (Fig 3(d)). In natural mash, the panellists found all samples frozen at -80 and -40°C equally acceptable. Moreover, the scores assigned to these samples did not differ from that assigned to the fresh control. In commercial mashed potatoes, the effect of the freezing temperature was more significant and, unexpectedly, the samples frozen at -80°C were found to be as acceptable as the fresh control. It has been stated that freshly prepared food is usually superior to food that has been frozen,²⁴ but in our mashed potatoes this was not true of overall acceptability when low freezing temperatures were used. Note that the panellists consistently preferred the natural to the commercial mashed potato, whether in fresh controls or in processed samples.

Long-term frozen storage

Objective texture measurements

Figures 4(a) and (b) show the effect of long-term frozen storage on TPA hardness and springiness for both mashed potatoes. Time in frozen storage had a significant effect (quadratic) on the hardness of both mashes ($P < 0.001$), although each was affected in a different way. Hardness values were significantly higher at 3, 6 and 9 months than at 0 and 12 months in natural mash. In contrast, in commercial mashed

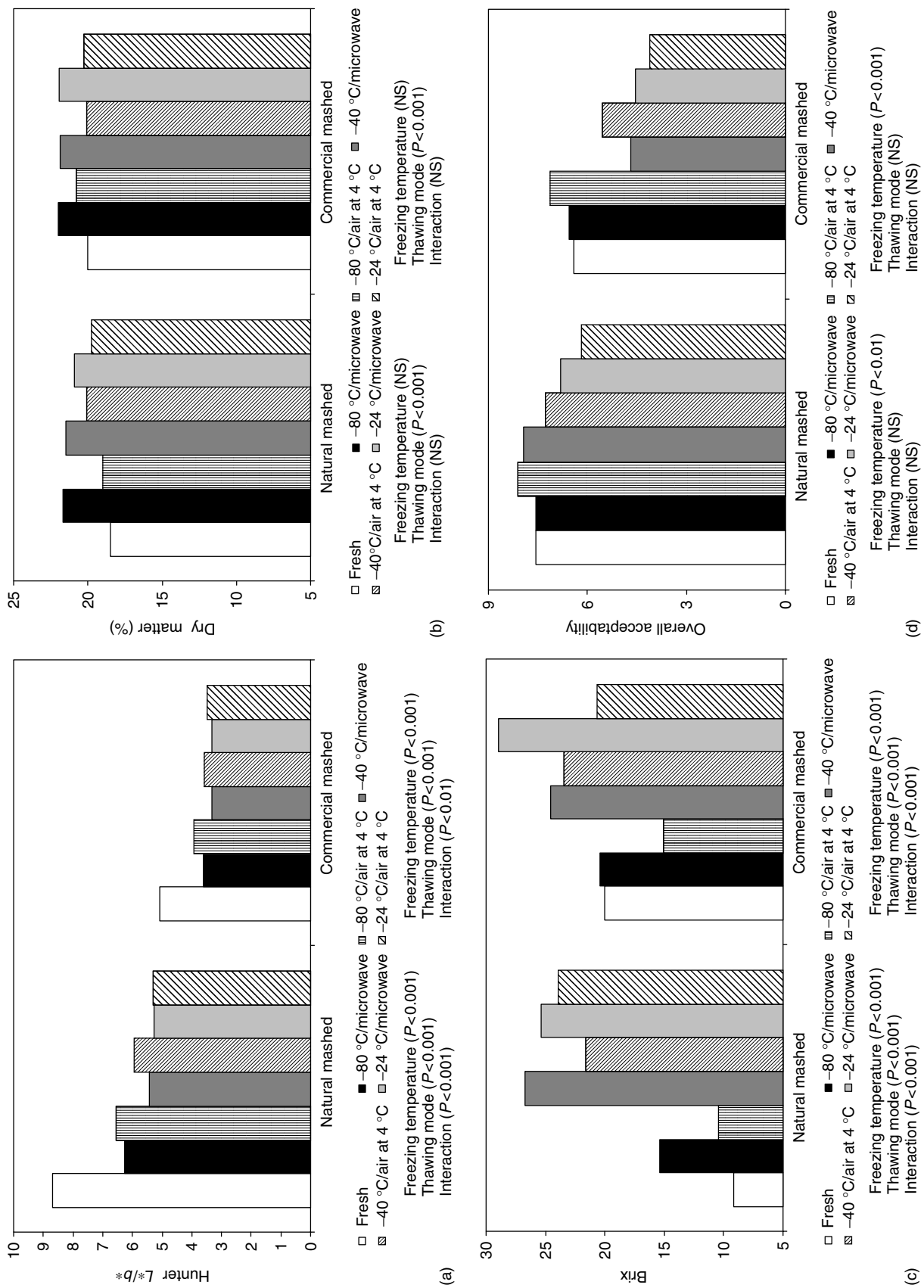


Figure 3. Effect of freezing and thawing conditions on (a) Hunter L^*/b^* , (b) dry matter, (c) Brix and (d) overall acceptability for natural and commercial mashed potatoes.

Table 1. Freezing temperature and thawing mode effects on sensory attributes of natural and commercial mashed potatoes perceived before and at the time of putting the sample in the mouth

Freezing temperature (°C)	Thawing mode	Perceived before putting the sample in the mouth		Perceived at the time of putting the sample in the mouth				
		Granularity	Moisture	Adhesiveness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness
Natural mashed potatoes								
−80	Microwave	2.575 a	2.525 a	7.225 a	7.525 a	7.900 a	2.500 a	7.475 ab
−80	Air at 4 °C	1.850 ab	7.325 b	6.425 ab	6.300 bc	8.150 a	7.600 d	6.800 bc
−40	Microwave	1.725 a	5.350 c	7.200 a	7.300 ab	8.125 a	5.125 b	7.900 a
−40	Air at 4 °C	2.350 ab	5.275 c	5.675 b	6.975 ab	7.600 ab	5.275 b	6.450 c
−24	Microwave	2.375 ab	3.625 d	5.625 b	5.925 c	6.550 b	3.750 c	6.475 c
−24	Air at 4 °C	3.350 b	5.800 c	3.550 c	4.575 d	3.975 c	5.200 b	4.575 d
Main effects:								
Freezing temperature		(<i>P</i> < 0.05)	(NS)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)	(<i>P</i> < 0.001)
Thawing mode		(NS)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)
Interaction		(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)	(NS)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)
LSD (95%)		0.7473	0.9025	1.1273	1.0419	1.0894	1.2054	0.9939
Fresh control		1.975	5.700	4.625	5.475	8.925	5.550	6.700
Commercial mashed potatoes								
−80	Microwave	2.775 ab	2.925 ab	8.300 a	8.225 a	7.450 ab	2.450 a	8.400 a
−80	Air at 4 °C	2.425 a	4.575 c	6.375 b	6.900 ab	7.600 a	4.025 b	7.450 ab
−40	Microwave	3.175 abc	2.950 ab	7.425 ab	7.275 ab	5.875 c	2.650 a	7.600 ab
−40	Air at 4 °C	2.450 a	3.000 ab	4.300 c	6.175 bc	6.125 bc	4.025 b	5.475 cd
−24	Microwave	3.550 bc	2.275 a	6.475 b	6.175 bc	2.925 d	2.200 a	6.450 bc
−24	Air at 4 °C	3.900 c	3.475 b	3.850 c	4.975 c	3.100 d	3.500 b	4.825 d
Main effects:								
Freezing temperature		(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)	(<i>P</i> < 0.001)
Thawing mode		(NS)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.01)	(NS)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)
Interaction		(NS)	(<i>P</i> < 0.05)	(NS)	(NS)	(NS)	(NS)	(NS)
LSD (95%)		0.8523	0.7894	1.3624	1.3409	1.3333	0.8314	1.1760
Fresh control		2.925	2.225	8.175	8.300	6.950	5.650	8.400

The results are the means of the five panellists' scores.

Different letters (a,b,c,d) in the same column indicate significant differences at *P* ≤ 0.05.

potato values were lower at 3, 6 and 9 months than at 0 and 12 months. In both types of mash, springiness increased significantly with time in frozen storage (*P* < 0.001). In both products, time in frozen storage had a similar and significant effect on all the firmness parameters (*P* < 0.01). Figure 4(c) shows the effect of long-term frozen storage on the firmness per gram of product of frozen natural and commercial mashed potato. In natural mash the firmness value was lowest after 12 months in frozen storage, and in commercial mash the effect was quadratic, without significant differences between 0, 3, 9 and 12 months. Plots for the rest of the TPA and firmness parameters are omitted for the sake of brevity.

Oscillatory and steady rheometry

In both mashes, time in frozen storage significantly affected G^* , G' , G'' and η^* values (*P* < 0.01 for natural and *P* < 0.001 for commercial mashed potato). Figure 4(d) shows the results for storage modulus (G') at each test date. In natural mash, the effect of the time was linear with values increasing at the five test dates. Ice crystal growth caused by fluctuations with increasing length of time possibly caused some further breakdown in the cell structure, leading to more fluid loss; that would account for the increase

of the oscillatory parameters in this product. In commercial mash the effect was quadratic, with no significant differences between values at 0, 3, 9 and 12 months, as was found for the firmness per gram of product (Fig 4(c)). The length of time in storage had no significant effect on the phase angle in natural mashed potato, whereas it had a significant effect in commercial mash, with phase angle values significantly higher at 3 and 6 months than at 0, 9 and 12 months (Fig 4(e)). The results indicate a loss of gel strength at 3 and 6 months in commercial mashed potato. The effect of time in frozen storage on oscillatory parameters was more significant in commercial than in mashed potato. Also, the effect of time in frozen storage on the apparent viscosity obtained from the flow curves of the samples at 10 rad s^{–1} shear rate was significant (*P* < 0.001) in commercial but not in natural mashed potato (Fig 4(f)).

Colour, dry matter and Brix measurements

Time in frozen storage had a significant effect (*P* < 0.001) on the colour (L^*/b^* values) of natural and commercial frozen mashed potatoes (Fig 4(g)). In natural mash there were non-significant differences in

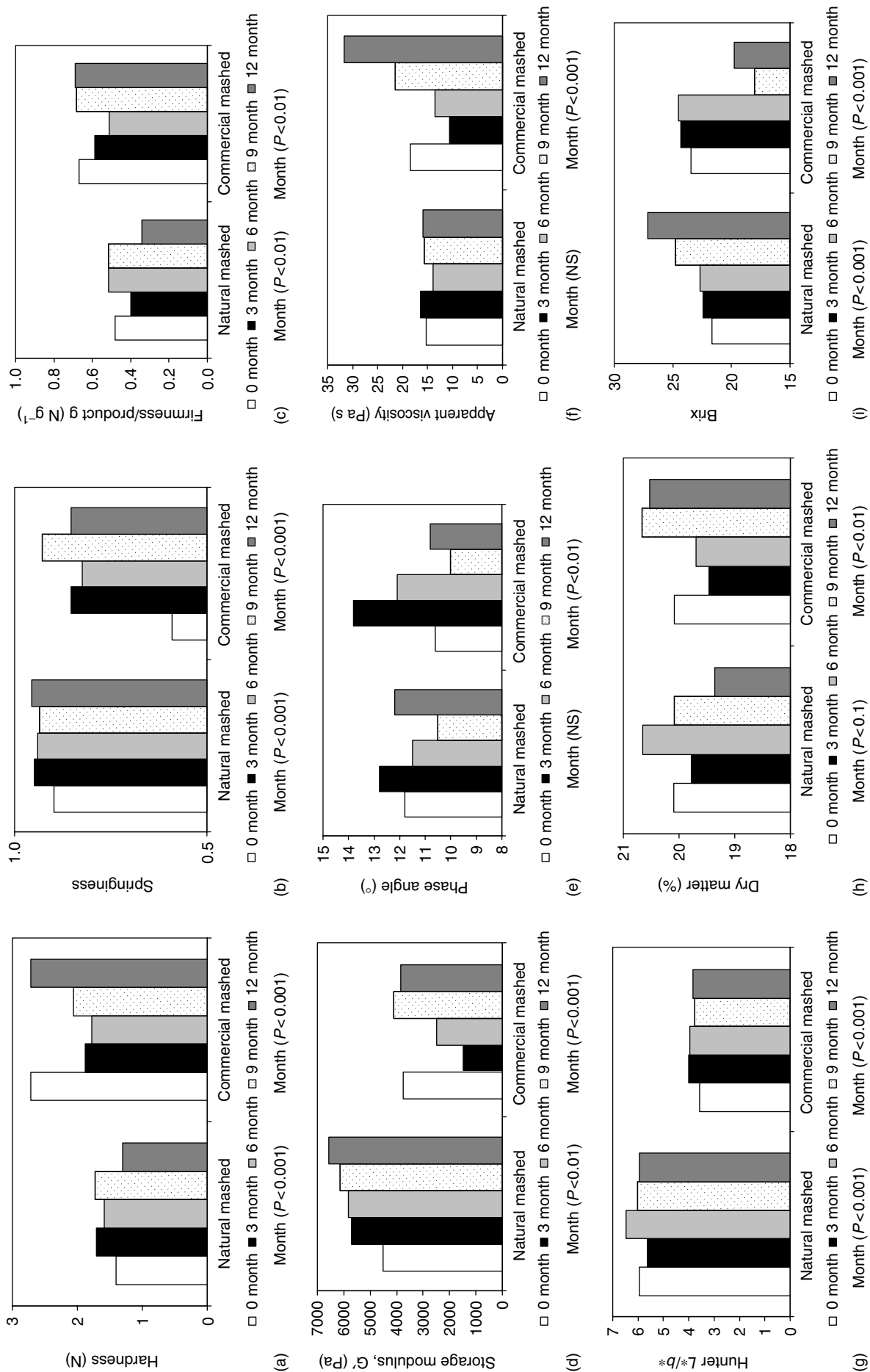


Figure 4. Effect of long-term frozen storage of natural and commercial mashed potatoes on (a) hardness, (b) springiness, (c) firmness per gram of product, (d) storage modulus (G'), (e) phase angle (δ), (f) apparent viscosity, (g) Hunter L^*/b^* , (h) dry matter and (i) Brix.

Table 2. Freezing temperature and thawing mode effects on sensory attributes of natural and commercial mashed potatoes perceived at the time of preparing the sample for swallowing and during the final and residual phases of mastication

Freezing temperature (°C)	Thawing mode	Perceived at the time of preparing the sample for swallowing			Perceived during the final and residual phases of mastication		
		Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrousness	Ease of swallow	Palate coating	Fibrousness
Natural mashed potatoes							
−80	Microwave	7.000 ab	7.500 a	1.725 a	6.600 a	7.250 a	2.225 a
−80	Air at 4 °C	6.950 ab	7.275 a	1.825 a	7.900 a	7.650 a	1.775 a
−40	Microwave	7.575 a	7.275 a	1.650 a	7.250 a	7.525 a	1.700 a
−40	Air at 4 °C	6.175 b	6.700 a	1.825 a	6.875 a	6.800 ab	1.825 a
−24	Microwave	6.650 ab	6.500 a	2.175 a	7.525 a	7.325 a	2.125 a
−24	Air at 4 °C	4.025 c	3.925 b	1.850 a	6.775 a	5.675 b	1.700 a
Main effects:							
Freezing temperature		(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)	(NS)	(NS)	(NS)
Thawing mode		(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)	(NS)	(<i>P</i> = 0.05)	(NS)
Interaction		(<i>P</i> < 0.05)	(<i>P</i> < 0.01)	(NS)	(NS)	(<i>P</i> < 0.05)	(NS)
LSD (95%)		1.3227	1.0213	0.5593	1.6161	1.1404	0.8798
Fresh control		5.875	6.225	1.900	7.450	6.850	1.900
Commercial mashed potatoes							
−80	Microwave	8.375 a	8.450 a	2.075 a	6.350 ab	5.275 bc	1.900 a
−80	Air at 4 °C	6.925 b	7.125 a	2.125 a	6.350 ab	7.275 a	2.050 ab
−40	Microwave	8.050 ab	7.375 a	2.425 ab	5.150 bc	5.325 bc	2.825 bc
−40	Air at 4 °C	5.050 c	4.975 b	1.550 a	6.700 a	4.325 c	2.325 ab
−24	Microwave	7.625 ab	7.375 a	4.100 c	4.375 c	6.475 ab	3.425 c
−24	Air at 4 °C	5.375 c	4.200 b	3.200 bc	5.700 ab	5.025 c	3.675 c
Main effects:							
Freezing temperature		(<i>P</i> < 0.05)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.05)	(<i>P</i> < 0.05)	(<i>P</i> < 0.001)
Thawing mode		(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.05)	(NS)	(NS)
Interaction		(NS)	(NS)	(NS)	(NS)	(<i>P</i> < 0.01)	(NS)
LSD (95%)		1.2338	1.4593	1.0183	1.2781	1.2919	0.9160
Fresh control		7.750	8.050	2.575	4.000	4.075	2.250

The results are the means of the five panellists' scores.

Different letters (a,b,c) in the same column indicate significant differences at *P* ≤ 0.05.

L^*/b^* at 0, 9 and 12 months. In commercial mash, the L^*/b^* values were significantly higher at 3, 6, 9 and 12 months than at 0 months, indicating a loss of colour in commercial mashed potato with time in frozen storage. Also, the effect of time in frozen storage on dry matter (*P* < 0.01) was more significant in commercial mash (Fig 4(h)), where the dry matter percentages were highest after 9 and 12 months. This indicated a loss of moisture in the commercial product after 6 months in frozen storage. The increase in the moisture content of the commercial samples detected at 3 and 6 months was reflected in lower hardness, firmness per gram of product and storage modulus and in higher phase angle values for these test dates. Time in frozen storage affected the Brix of the two mashed potatoes in different ways. In natural mash, values increased constantly at each test date (Fig 4(i)). In contrast, in commercial mash, the Brix values were significantly lower after 9 and 12 months in frozen storage. In long-term frozen storage, dry matter content and Brix did not follow the same trend in both types of mashed potato, so the actual values could imply other oxidative-type reactions.

Sensory analysis

In commercial mashed potato, granularity perceived before putting the sample in the mouth increased

significantly with increasing length of time in frozen storage (Table 3). In both types of mash, moisture perceived before putting the sample in the month was non-significantly different after 0 and 12 months in frozen storage. The increase in the moisture content of the commercial samples detected at 3 and 6 months was also reflected in the taste panel results. In natural mashed potato, panellists found no differences between 0 and 12 months in frozen storage in the sensory attributes perceived at the time of putting the sample in the mouth. These results indicate that the product can withstand frozen storage perfectly for one year. In commercial mashed potato, panellists found no differences in the adhesiveness and the homogeneity of the samples at 0 and 12 months in frozen storage, whereas they perceived greater denseness and firmness in the samples after 9 and 6 months in frozen storage, respectively. Also, the samples were significantly less moist after 9 and 12 months in frozen storage than after 0, 3 and 6 months.

In natural mash, the adhesiveness of the samples perceived at the time of preparing the sample for swallowing was lower after 12 months (Table 4). Samples also scored significantly lower for palate coating at 9 months. In commercial mash, the panellists perceived greater cohesiveness and fibrousness in the

Table 3. Effect of length of time in frozen storage effect on sensory attributes of natural and commercial mashed potatoes perceived before and at the time of putting the sample in the mouth

Test date (month)	Perceived before putting the sample in the mouth		Perceived at the time of putting the sample in the mouth				
	Granularity	Moisture	Adhesiveness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness
Natural mashed potatoes							
0	2.225 a	5.275 a	5.675 a	6.975 ab	7.600 a	5.275 a	6.450 a
3	2.350 a	4.275 b	6.150 ab	6.650 ab	7.425 a	4.275 b	6.925 a
6	2.450 a	4.975 ab	5.700 a	6.150 a	8.025 a	4.975 ab	7.300 a
9	2.475 a	2.475 c	6.825 b	7.425 b	6.775 b	2.475 c	7.025 a
12	2.525 a	5.100 a	5.650 a	6.175 a	7.650 a	5.100 a	7.250 a
<i>Main effect:</i>							
Time in frozen storage	(NS)	($P < 0.001$)	($P < 0.1$)	($P < 0.1$)	($P < 0.01$)	($P < 0.01$)	(NS)
LSD(95%)	0.3936	0.7833	0.8380	1.0417	1.1054	0.7833	0.9041
Commercial mashed potatoes							
0	2.450 a	3.000 bc	4.300 a	6.175 a	6.125 a	4.025 a	5.475 a
3	2.100 a	3.850 d	5.950 b	6.500 a	6.550 ab	3.550 a	5.250 a
6	1.825 a	3.800 cd	6.675 bc	6.375 a	7.500 b	4.025 a	7.025 b
9	4.425 b	1.625 a	7.875 c	8.500 b	5.600 a	1.700 b	7.900 b
12	3.925 b	2.800 b	5.450 ab	7.575 b	5.600 a	1.950 b	7.175 b
<i>Main effect:</i>							
Time in frozen storage	($P < 0.001$)	($P < 0.001$)	($P < 0.001$)	($P < 0.001$)	($P < 0.05$)	($P < 0.001$)	($P < 0.01$)
LSD(95%)	0.7020	0.8163	1.2306	1.0137	1.0966	0.8957	1.5162

The results are the means of the five panellists' scores.

Different letters (a,b,c,d) in the same column indicate significant differences at $P \leq 0.05$.

Table 4. Effect of length of time in frozen storage on sensory attributes of natural and commercial mashed potatoes perceived at the time of preparing the sample for swallowing, during the final and residual phases of mastication, and on overall acceptability

	Perceived at the time of preparing the sample for swallowing			Perceived during the final and residual phases of mastication			Overall acceptability
Test date (month)	Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrousness	Ease of swallow	Palate coating	Fibrousness	
Natural mashed potatoes							
0	6.175 ab	6.700 a	1.825 a	6.875 a	6.800 a	1.825 a	7.275 ab
3	6.725 a	6.900 a	1.800 a	6.875 a	7.000 a	1.800 a	6.875 bc
6	6.275 ab	7.275 a	1.825 a	7.625 a	7.700 b	1.800 a	7.600 a
9	6.525 a	7.000 a	1.825 a	6.800 a	5.700 c	2.000 a	6.475 c
12	5.375 b	5.400 b	1.925 a	7.675 a	7.600 b	1.825 a	7.125 b
Main effect:							
Time in frozen storage	(<i>P</i> < 0.1)	(<i>P</i> < 0.01)	(NS)	(NS)	(<i>P</i> < 0.001)	(NS)	(<i>P</i> < 0.001)
LSD(95%)	0.9814	0.9315	0.3326	1.1261	0.5721	0.4429	0.4352
Commercial mashed potatoes							
0	5.050 a	4.975 ab	1.550 a	6.700 a	4.325 a	2.325 a	5.550 a
3	6.375 b	5.350 b	1.900 a	6.500 a	6.600 c	2.375 a	3.850 b
6	5.975 ab	6.025 b	1.675 a	6.400 a	5.300 ab	1.550 b	4.050 b
9	8.600 c	5.250 ab	1.525 a	4.425 b	4.500 a	1.750 b	4.350 b
12	8.000 c	4.050 a	2.525 b	4.025 b	6.050 bc	2.700 a	4.025 b
Main effect:							
Time in frozen storage	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.1)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.01)	(<i>P</i> < 0.001)	(<i>P</i> < 0.001)
LSD(95%)	1.1924	1.2700	0.3993	1.2501	1.2779	0.4497	0.6568

The results are the means of the five panellists' scores.

Different letters (a,b,c) in the same column indicate significant differences at $P \leq 0.05$.

samples after 9 and 12 months in frozen storage, respectively. Also, time in frozen storage significantly affected ease of swallowing, which was lower after 9 and 12 months. In both types of mashed potato, time in frozen storage significantly affected the overall acceptability. The trained taste panel found that natural mashed samples were equally acceptable at 0, 3

and 12 months of frozen storage, which corroborates previous findings. In commercial mashed potato, they found that the samples were equally acceptable at 3, 6, 9 and 12 months of frozen storage but less so than at 0 months. Note also that the taste panel consistently preferred the frozen natural to the frozen commercial mashed potato at each test date.

CONCLUSIONS

In natural mashed potato, the product was softer than the fresh control after freezing and thawing; however, hardness and gumminess values and penetration and oscillatory parameters indicated that freezing at -80°C and thawing by microwave reduced the differences with the fresh control. In commercial mashed potato, penetration and oscillatory parameters indicated that freezing and thawing resulted in a firmer product than the fresh control; this was attributed to retrogradation of gelatinised starch. Freezing appeared to cause greater structural damage in commercial than in natural mashed potato. A faster freezing rate than that used in this study is probably needed to freeze mashed potato. In both products, instrumental parameters were lower in the samples thawed at 4°C , indicating that microwave thawing led to a firmer final product. This was probably due to gelatinisation and swelling of the starch released from the damaged cells. When frozen-thawed, both types of mashed potato were darker than the fresh controls, but decreasing freezing temperature reduced the differences in brightness. The microwave-thawed samples were darker than the samples thawed at 4°C , and their L^*/b^* ratio correlated negatively with dry matter and Brix. The significant differences found in the quality parameters for the different treatments were reflected in the taste panel results. In both types of mashed potato, panellists detected the lower moisture content of the microwave-thawed samples; however, the thawing mode did not influence the overall acceptability of the samples. Natural mashed potato is mainly suitable for freezing as a ready-meal component or as a single product. However, instrumental parameters, L^*/b^* ratio and Brix increased with time in frozen storage and thus cryoprotectants may have to be added to overcome problems such as deterioration of texture if a long period in frozen storage is foreseen. More research is currently in progress to complete this study.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the CICYT for financial support (AGL2001-2290 and AGL2004-01780/ALI).

REFERENCES

- 1 Euromonitor, The Spanish market for ready-meals. *Market Res Eur* **32**:69–110 (2000).
- 2 Kobs L, Designing frozen foods. *Food Product Design January*:27–43 (1997).
- 3 Reid DS, Optimizing the quality of frozen foods. *Food Technol* **44**:78–82 (1992).
- 4 Alvarez MD, Morillo MJ and Canet W, Optimisation of freezing process with pressure steaming of potato tissues (cv Monalisa). *J Sci Food Agric* **79**:1237–1248 (1999).
- 5 Jul LM, *The Quality of Frozen Foods*. Academic Press, London, pp. 1–80 (1984).
- 6 Suzuki T, Changes in fish protein during storage and processing. in *Fish and Krill Protein—Process Technology*, ed by Suzuki T. Applied Science Publishers Ltd, London, pp. 31–56 (1981).
- 7 O'Leary E, Gormley TR, Butler F and Shilton N, The effect of freeze-chilling on the quality of ready-meal components. *Lebensm-Wiss u-Technol* **33**:217–224 (2000).
- 8 Redmond GA, Butler F and Gormley TR, The effect of freezing conditions on the quality of freeze-chilled reconstituted mashed potato. *Lebensm-Wiss u-Technol* **35**:201–204 (2002).
- 9 Redmond GA, Gormley TR and Butler F, The effect of short- and long-term freeze-chilling on the quality of mashed potato. *Imm Food Sci & Emerging Technol* **4**:85–97 (2003).
- 10 Alvarez MD and Canet W, Rheological properties of frozen vegetable purees. Effect of freeze-thaw cycles and thawing conditions. *Eur Food Res Technol* **213**:30–37 (2001).
- 11 Downey G, Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed puréed cooked potatoes: some introductory studies. *Int J Food Sci Technol* **38**:857–868 (2003).
- 12 Rico R, Alvarez MD and Canet W, Sistema de adquisición y análisis de datos. *Eurofach Electrón* **18**:60–65 (1995).
- 13 Alvarez MD, Fernández C and Canet W, Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. *Eur Food Res Technol* **218**:544–553 (2004).
- 14 Bistany KL and Kokini JL, Dynamic viscoelastic properties of foods in texture control. *J Rheol* **27**:605–620 (1983).
- 15 UNE 87 025, *Manual de Análisis Sensorial. Tomo I—Alimentación*. Aenor, Madrid, pp. 167–186 (1996).
- 16 Fennema OR, Freezing preservation of foods: fundamental aspects. *Proc. 10th Biennial Congr. South African Assoc. Food Sci. Technol.*, Durban, South Africa (1989).
- 17 Scholey J, Cryogenic freezing of foodstuffs. *The British Food Manufacturing Industries Research Association Scientific and Technical Surveys* **64**:3–14 (1970).
- 18 Karel M, Fennema OR and Lund DB, *Principles of Food Science Part II—Physical Principles of Food Preservation*. Marcel Dekker Inc., New York (1975).
- 19 Alvarez MD, Canet W and Tortosa ME, Effect of freezing rate and programmed freezing on rheological parameters and tissue structure of potato (cv. Monalisa). *Eur Food Res Technol* **204**:356–364 (1997).
- 20 Alvarez MD and Canet W, Effect of pre-cooling and freezing rate on mechanical strength of potato tissues (cv Monalisa) at freezing temperatures. *Eur Food Res Technol* **205**:282–289 (1997).
- 21 Ferrero C and Zaritzky NE, Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems. *J Sci Food Agric* **80**:2149–2158 (2000).
- 22 Faulks RM and Griffiths NM, Influence of variety, site and storage on the physical, sensory and compositional aspects of mashed potato. *J Sci Food Agric* **34**:979–986 (1983).
- 23 Hopkins S and Gormley TR, Rheological properties of pastes and gels made from starch separated from different potato cultivars. *Lebensm-Wiss u-Technol* **33**:388–396 (2000).
- 24 Kossovitsa C, Navab M, Chang CM and Livingston GE, A comparison of chilled-holding vs. frozen storage on quality and wholesomeness of some prepared foods. *J Food Sci* **38**:901–902 (1973).

CAPÍTULO II.1

Optimización del escaldado a baja temperatura para la retención de firmeza de tejido de patata: Efecto del tiempo de conservación (en refrigeración) previo en las propiedades de compresión

“Optimization of low-temperature blanching for retention of potato firmness: Effect of previous storage time on compression properties”

En este trabajo, se estudió el efecto que en la firmeza de los tejidos de patata (cv. *Kennebec*) produce la realización de un escaldado a baja temperatura-largo tiempo cuando se aplica sin más procesamiento y previamente a la cocción y a la congelación seguida de cocción y su relación con la actividad pectín metilesterasa (PME). Se evalúan también las modificaciones de la resistencia a la compresión de los tejidos frescos, cocidos y congelados-cocidos como consecuencia de la conservación de los tubérculos al estado refrigerado durante un período de 80 días, así como la evolución de la actividad PME en los tejidos frescos conservados durante el mismo período. El incremento en firmeza de los tejidos en relación con los correspondientes controles no escaldados disminuyó como sigue: escaldados a 60 °C durante 60 min y cocidos > escaldados a 60 °C durante 60 min, congelados y cocidos > escaldados a 60 °C durante 60 min. En los estadios iniciales del período de conservación considerado, la actividad PME disminuyó en un 40 % de su valor original en los tubérculos frescos tras la aplicación del escaldado a 60 °C durante 60 min, mostrando que la contribución de las modificaciones sufridas por el almidón a la firmeza de los tejidos cocidos y congelados y cocidos predominó sobre la contribución de la actividad de la enzima. Sin embargo, con el incremento del tiempo de conservación de los tubérculos, la actividad PME del tejido fresco se incrementó en un 95 % de su valor original, alcanzando un valor máximo a los 35 días, lo que resultó en cambios en el material péctico que condujeron a una textura más firme después de congelados y cocidos. Se utilizó un diseño central compuesto rotatable para estudiar el efecto de variar los niveles de temperatura (52,93-67,07 °C) y tiempo del escaldado (31,72-88,28 min) en las propiedades de compresión de los tejidos congelados y cocidos y en la actividad PME de los tejidos escaldados. Los valores más elevados de los parámetros de compresión se obtuvieron en las muestras tratadas en la combinación correspondiente al punto central del diseño (60 °C, 60 min), mientras que la mayor actividad enzimática se obtuvo en las muestras tratadas a 55 °C durante 80 min, si bien la actividad en el punto central del diseño fue también muy elevada. Los puntos estacionarios de los parámetros de compresión que mostraron una firmeza máxima tuvieron temperaturas y tiempos críticos comprendidos en los intervalos de temperatura (58-60 °C) y tiempo (66-75 min) utilizados para cada variable independiente. Para la actividad PME no fue posible calcular un punto estacionario de máxima actividad, dada la baja variabilidad explicada por el modelo ajustado, pero los resultados evidenciaron una correlación muy alta entre la actividad PME y la firmeza

del tejido, sugiriendo la implicación de los cambios en la composición de la pared celular ocasionados por la enzima PME en la firmeza de los tejidos de patatas congelados y cocidos. La tensión (σ_u) fue el parámetro del ensayo de compresión más adecuado para detectar el efecto de firmeza que la actividad de la enzima PME produce en los tejidos de patata sometidos a un escaldado a baja temperatura-largo tiempo seguido por su congelación y cocción.

Wenceslao Canet · María Dolores Alvarez ·
Cristina Fernández

Optimization of low-temperature blanching for retention of potato firmness: Effect of previous storage time on compression properties

Received: 31 January 2005 / Published online: 21 April 2005
© Springer-Verlag 2005

Abstract Low-temperature blanching (LTB) of potatoes (cv. *Kennebec*), both without further processing and prior to cooking or freezing + cooking, significantly increased firmness retention as measured from compression parameters. The increase in firmness with respect to that of unblanched potatoes diminished in the order: blanched at 60 °C for 60 min and cooked > blanched at 60 °C for 60 min frozen and cooked > blanched at 60 °C for 60 min. Potato tubers were kept in refrigerated storage, and firmness, PME activity and dry matter (DM) content were periodically sampled over a period of 80 days. In the early stages of storage, PME activity lost 40% of its original value after 60 min at 60 °C, indicating that the contribution of starch breakdown products to the firmness of cooked and frozen cooked potatoes predominated over the effect of enzyme activity. With increasing time in storage, PME activity measured in the fresh tissue increased by 95% of its original value after 35 days; this resulted in changes in the pectic polymers which made for a firmer texture and different PME behaviour versus LTB temperature and time. A central composite rotatable design was used to study the effects of variation in levels of temperature (52.93–67.07 °C) and time (31.72–88.28 min) on compression parameters and PME activity. Stationary points showing maximum mechanical resistance had critical temperatures and times in the ranges of temperature (58–60 °C) and time (66–75 min) used for each independent variable. Results show a high correlation between PME activity and tissue firmness, suggesting that the contribution of the changes in the composition of the cell wall to the firmness of frozen cooked potatoes increased with increasing time in storage and reached a maximum in the intermediate stages of storage (35 days). Engineering stress (σ_u) proved to be the most appropriate compression parameter for detecting the firming effect that the PME activity produced on the frozen-cooked

potato tissues as a consequence of LTB under these conditions.

Keywords Blanching · Firmness · Cooking · Freezing · Pectin methylesterase · RSM

Introduction

One promising approach to increasing firmness retention in processed potato is the low-temperature blanching (LTB) process reported by numerous authors. The literature gives different optimum blanching conditions for different potato-processing operations. Brown and Morales [1] recommended 80 °C, 15 min for LTB followed by 95 °C, 1 min for the blanching of potatoes prior to frying. Canet et al. [2] compared blanching at boiling point (2 min) of cylindrical potato specimens with both one-step blanching (80 °C, 6 min) and stepwise blanching at 50, 60, 70 °C (10 min), followed by cooling and a second step at boiling point (2 min); they concluded that LTB at 60 and 70 °C (10 min) clearly improved the texture of frozen potatoes when cooked. Response surface methodology has been used to compare the effect of temperature and time of LTB on compression, shear, tension and stress-relaxation parameters of frozen-thawed potato tissues [3]. Authors found that the optimum temperature range for all mechanical properties was 60–65 °C and the optimum time range 25–35 min. Mechanistic models for this phenomenon have generally centred on interaction of pectin molecules with divalent metal ions to achieve cell wall stabilisation via cross-linking [4, 5]. However, other different theories have been presented in the literature to explain this firming effect: retrogradation of starch, leaching of amylose, stabilisation of the middle lamella and cell walls and by the activation of the pectin methylesterase (PME) enzyme. What the enzyme does is to demethylate the carboxymethyl groups of pectic polysaccharide chains. The decrease in the degree of methylation may in turn trigger different processes related to texture and firmness, such as crosslinking by Ca^{2+} ions,

W. Canet · M. D. Alvarez (✉) · C. Fernández
Department of Plant Foods Science and Technology,
Instituto del Frío-CSIC,
José Antonio Novais n° 10, 28040 Madrid, Spain
e-mail: ifrat44@if.csic.es

increased hydration at the demethylated sites, reduced susceptibility for heat induced β -degradation of pectins and enhanced shielding and repulsion forces by the electric charges within the biopolymer matrix of the cell walls. As such, PME has a long record of confusing effects on observed firmness [6]. Alvarez et al. [7] found a high correlation between increased PME activity and firmness retention in the optimisation of freezing process with pressure steaming of potato tissues, proving that the enzyme was one of the main contributors to firmness of frozen potatoes. However, Walter et al. [8] found that PME activity in sweet potatoes decreased by 82% after 20 min of blanching in water at 62 °C, while sample firmness continued to increase with blanching time, indicating that firming due to pectin demethylation partially explains the observed increased firmness retention caused by LTB; however, unknown factors also play a role. Recently, Binner et al. [9] suggested that the firming effect of cooking sweet potatoes in water held at a constant temperature of 70 °C is not caused by PME but by the breakdown of starch into sugars that can escape from the cell without causing cell separation. As indicated by Andersson et al. [10], most probably no one theory alone can explain the firming effect, and more than one mechanism seems to be involved.

Mechanical properties of foods are most commonly determined by compression tests, mainly because of the ease of specimen preparation and the simplicity of the test's performance [11, 12]. However, compressive rheological parameters are difficult to compare with bibliographic data due to the wide variation in the experimental conditions used. In potato tissue, compression tests have been used to study elastic behaviour, establishing a relationship between cell turgor pressure and the apparent modulus of elasticity [13–15]. Compression test was found to be the best objective method for the analysis of pre-cooling and freezing rate effects on mechanical strength of potato at temperatures ranging from –3 °C to –18 °C [16]. In this study, rheological parameters from compression tests were more significantly affected, with high correlations between all of them. In addition, maximum compression force, as a measure of mechanical damage, has been found to have the highest level of significance for the effect of temperature fluctuations during frozen storage on the textural quality of potato [17]. As indicated by the authors of that study, this test may give good results in studies relating to the effects of freezing and frozen storage on the texture and structure of potato, and that is why it was chosen for this research.

The first objective of the present work was to investigate the effect on potato firmness of LTB applied without further processing, and prior to cooking or freezing + cooking, by relating compression properties to enzymatic activities as compared with fresh, conventionally cooked and frozen-and-cooked tissues. The second objective was to determine the changes occurring in the compression properties of fresh, cooked and frozen-and-cooked potato tissues stored over 80 days, and likewise the changes taking place in the PME activity of fresh

tubers over the same storage period. A third objective, based on the results of the first two, was, using RSM, to find the optimum temperature and time of blanching for increased firmness and PME activity in the frozen-and-cooked potato tissues.

Material and methods

Test material

Data presented in this report were obtained using potato tubers (*Solanum tuberosum*, L., cv. Kennebec) from Galicia (Spain). The material was stored in a chamber (4 °C and 85% relative humidity) [18]. To study the effect of storage time on the rheology of the fresh and processed tubers, seven experiments were conducted at 10- and 15-day intervals over an 80-day storage period. Each treatment was replicated twice.

LTB and cooking processes

Cylinders (12.7-mm $\varnothing \times$ 10-mm height) were cut with a cork borer as indicated below (70 specimens for each treatment). Blanching was done by immersing the cylinders in a CB60VS waterbath (–30 to +110 °C) with a constant product weight:water volume ratio of 1:20 at 60, 70 and 80 °C. Samples were removed after 5, 10, 20, 30, 45, and 60 min at 70 and 80 °C. At 60 °C, samples were also removed after 80 min. Water and specimens temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; –200 °C to +1000 °C) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for the automation of thermal process control [19]. After blanching, specimens were cooled in cold water for 10 min and divided into 3 portions. One portion was immediately analysed and enzymatic activity determined; another portion was cooked in boiling water for an additional 20 min using a Thermomix TM 21 (Vorwerk España M.S.L., S.C., Madrid, Spain), cooled in cold water and then analysed. A third portion was blanched, cooled then frozen as indicated below, stored frozen for one week, cooked in boiling water for 20 min as indicated above, and then analysed.

Freezing process

The potato specimens were frozen by forced convection with liquid nitrogen vapour in an Instron programmable chamber (model 3119-05, –70 °C/+250 °C) at –60 °C until their thermal centres reached –24 °C [16, 20]. For calculation of the freezing rate, air and product temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; –200 to +1000 °C) using a Multi measurement system MMS3000 (Mod. T4, Commtest Instruments, New Zealand). The software permitted real-time data gathering and storage and, therefore the freezing rate in the given conditions could be calculated (2 ± 0.10 °C min^{-1}).

Texture measurement

Uniaxial compression tests were performed with a TA.HD texturometer (Stable Micro Systems, Godalming, UK) equipped with an application program (Texture Expert for Windows, version 2.03), operating in the compression mode using a 250 N load cell and a 35 mm diameter flat aluminum plunger (SMS P/35). Cylindrical specimens of diameter 12.7 mm and height 10 mm were cut from potato tubers using a stainless-steel cork borer and a mechanically guided razor blade specially designed for this diameter [15]. Cylindrical specimens were extracted from the central region of each tuber approximately 10 mm below the skin of each slice to avoid the large differences reported to exist between the cortex and pith

tissues [21]. Specimens were allowed to reach 20 °C prior to testing using a Temperature Controlled Peltier Cabinet (XT/PC) coupled to a separate heat exchanger and PID control unit. Uniaxial compression tests were performed to just beyond the apparent fracture point at a deformation rate of 50 mm.min⁻¹ [22]. Ten measurements were performed for each set of samples and the results averaged. Engineering stress (σ_u), Corrected stress (σ_c), Cauchy strain (ϵ_c), Hencky strain (ϵ_h), Fracture work (W_f) and Modulus of deformability (E) were calculated from the force-deformation curves for each sample and series of test. The apparent fracture defined as engineering stress is:

$$\sigma_u = \text{Force/Contact area vs Cauchy strain } \epsilon_c \\ = \Delta h(\text{Fracture distance})/h_0(\text{Product height})$$

The fracture point defined as corrected stress is:

$$\sigma_c = \sigma_u(1 + \epsilon_c) \text{ vs Hencky strain } \epsilon_h = \text{Ln}(1 + \epsilon_c)$$

Dry matter

Determinations were made by drying in an oven at 75 °C for 18 h. Samples were weighed using Mettler AT 100 analytical scales accurate to 0.00001 g. The initial weight of each sample was approximately 10 g. Three measurements were performed for each treatment and the results averaged.

Extraction of PME

A slightly modified version of the extraction method proposed by Baldwin and Pressey [23] was used, designed to obtain soluble and cell wall-bound enzyme extracts as described previously [24]. Briefly, 20 g of potatoes was homogenised cold with 40 mL of 0.1 M NaCl, 1% PVPP (polyvinylpyrrolidone) and 10 mM DTT solution in a Sorvall Omni-Mixer. The pH was adjusted to 3 with 1 N HCl; homogenates were stirred for 40 min and then immediately centrifuged for 60 min at 31000g. The supernatant was collected and named soluble enzyme extract. The precipitate was resuspended in 40 mL of 1 M NaCl. The pH was adjusted to 6 with 1 N NaOH and the suspension was stirred for 60 min before centrifuging at 31000g for 60 min. The supernatant was collected and named cell wall-bound enzyme extract, and the precipitate was discarded. Both extracts were filtered through fibreglass filters (Whatman GF/A).

Assay of PME

PME activity was determined following the procedure described by Kimball [25] with minor modifications. A typical reaction mixture contained 40 mL of 0.1% citrus pectin in 0.1 M NaCl and 0.5 mL of enzymatic extract. The solution was adjusted to pH 7.0 with 1.0 N NaOH, then the pH of solution was re-adjusted to pH 7.5 with 0.05 N NaOH. After the pH reached 7.5, 0.1 mL of 0.05 N NaOH was added. Time was measured until the pH of the solution regained pH 7.5. The time required to return to pH 7.0 was recorded. Activity was quantified as carboxyl groups formed by hydrolysis of methyl esters of pectin and was measured titrimetrically using a pH electrode to monitor the production of H⁺. One enzyme unit is defined as 1 $\mu\text{mol COO}^-$ released min⁻¹ g⁻¹ of enzyme extract under standardised conditions of the assay. Ten measurements were performed for each set of samples and the results averaged. Units of PME activity were calculated by the following formula:

$$\text{PMEU} = [(0.05 \text{ N NaOH}) \times (0.1 \text{ mL NaOH}) \times (V_{\text{extracted mL}}) \\ \times 10^6] / [(0.5 \text{ mL sample}) \times (10 \text{ g sample}) \times (\text{Time min})]$$

Experimental design and data analysis

Initially, three different one-way analyses of variance were carried out in order to test the effect of the blanching temperature and time on the firmness of fresh, cooked and frozen-cooked potato samples using the least significant difference test with a 99% confidence interval for the comparison of the test means. Similarly, results were subjected to one-way analysis of variance to study the effect of the storage time on the rheological behaviour of either the fresh or the processed specimens, and where significant differences were present, individual treatments were compared using the least significant difference test with a 99% confidence interval. Based on the results of the effect of LTB on potato firmness, a second series of experiments was conducted following a central composite rotatable experimental design, with blanching temperature (55–65 °C) and blanching time (40–80 min) as independent variables. The design required 13 combinations of variables performed in random order, including 5 replicates of the centre region to generate a quadratic response surface [3, 7, 26]. Models were fitted to determine the optimum blanching conditions to maximise firmness retention in frozen and cooked potato specimens, and also to maximise PME activity in the blanched specimens. Independent variable terms ($P \leq 0.01$) in the full model were used to generate response surfaces and contour plots. Prior to optimisation, the differences in compression parameters and PME activities for the different temperature/time conditions of the central composite design were studied by one-way analysis of variance, using the least significant difference test with a 99% confidence interval for the comparison of the test means. All statistical analyses were performed using the Statgraphics software v5.0 (STSC Inc, Rockville, MD, USA) [26].

Results and discussion

Blanching treatments

Figure 1 shows the rheological behaviour of potato samples subjected to the different blanching treatments without further cooking, cooked blanched samples and frozen and cooked blanched samples. Blanching treatments significantly affected all the compression parameters under the three sets of processing conditions. Graphics for three rheological parameters have been omitted for the sake of brevity. When potato tissue was blanched at 80 °C, the firmness of the tissue as compared to fresh control increased for 5 min (Fig. 1a, b, c), but with longer blanching time, engineering stress (σ_u) declined to about 70% (Fig. 1a) and modulus of deformability (E) declined to about 50% (Fig. 1c) of their original values in the fresh control after 60 min at 80 °C. This suggests that thermal disruption of potato tissue during blanching at high temperature exceeds the firming effect attributed to the LTB. The σ_u value of potato tissue blanched at 70 °C decreased only by about 15% of its original value after 60 min but increased by about 6% after 60 min at 60 °C, and by 45 min had increased by about 22% of its original value in the fresh control. A similar behaviour was observed for Cauchy strain (ϵ_c) and modulus of deformability (E) of the blanched tissues (Fig. 1b, c).

As expected, when blanched tissue was cooked (Fig. 1d, e, f) and frozen-and-cooked (Fig. 1g, h, i), firmness relative to that of the blanched tissue decreased.

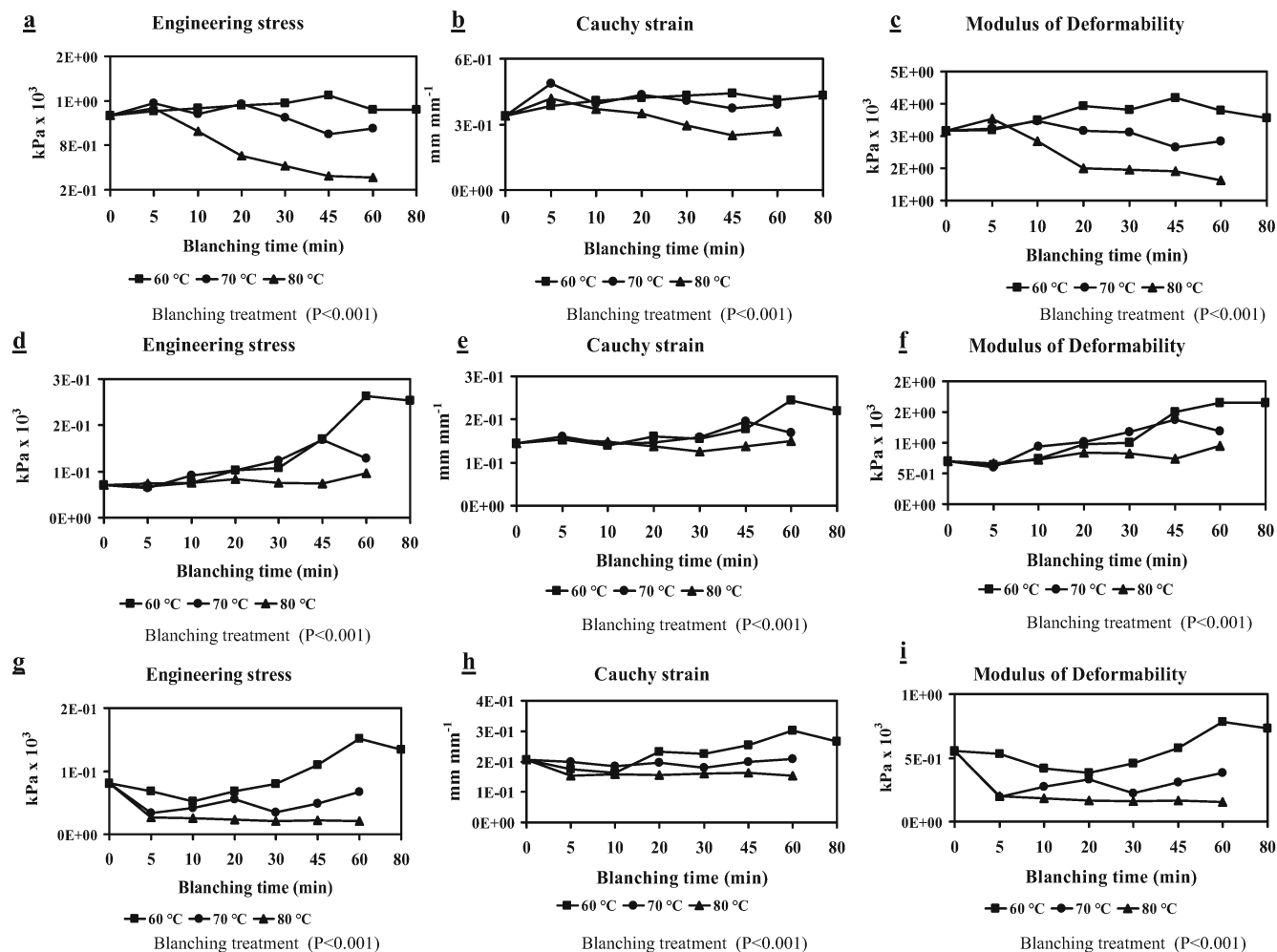


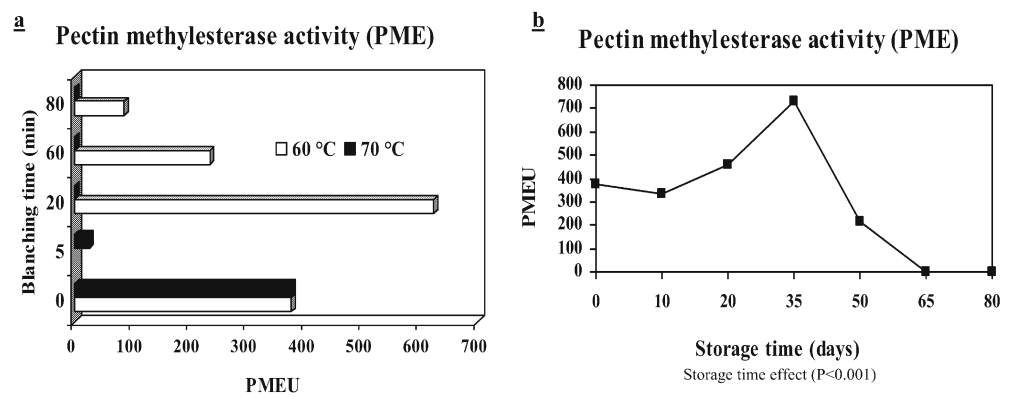
Fig. 1 a–i Effect of LTB on the compression parameters of potato samples. **a** Engineering stress (σ_u) of blanched potato samples. **b** Cauchy strain (ϵ_c) of blanched potato samples. **c** Modulus of deformability (E) of blanched potato samples. **d** Engineering stress (σ_u) of blanched-and-cooked potato samples. **e** Cauchy strain (ϵ_c) of blanched-and-cooked potato samples. **f** Modulus of deformability

(E) of blanched-and-cooked potato samples. **g** Engineering stress (σ_u) of blanched-frozen-and-cooked potato samples. **h** Cauchy strain (ϵ_c) of blanched-frozen-and-cooked potato samples. **i** Modulus of deformability (E) of blanched-frozen-and-cooked potato samples

However, there was a significantly more notable increase in firmness as a function of blanching time at 60 °C. When tissue blanched at 60 °C was cooked, engineering stress (Fig. 1d) increased after 60 min by about 270% of its original value (corresponding to the unblanched-cooked control). When tissue blanched at 60 °C was frozen and cooked (Fig. 1g), engineering stress increased after 60 min by about 85% of its original value (corresponding to the unblanched-frozen-cooked control). As regards the Cauchy strain, after 60 min at 60 °C, ϵ_c had increased by about 20% of its original value in the blanched samples (Fig. 1b), by about 70% of its original value in the blanched-and-cooked samples (Fig. 1e), and by about 46% of its original value in the blanched-frozen-and-cooked samples (Fig. 1h). Finally, when the moduli of deformability were compared, it was found that after 60 min at 60 °C, E increased by about 20% of its original value in the blanched samples without further cooking (Fig. 1c), by about 130% of its original value in the

blanched-and-cooked samples (Fig. 1f), and by about 40% of its original value in the blanched-frozen-and-cooked samples (Fig. 1i). It certainly appears that a strong “gel” was formed in the potatoes blanched at 60 °C; this was especially apparent after further processing. These samples behaved like elastic solids and had a tough (rigid and deformable) texture [28]. When the preheating time at 60 °C prior to cooking was increased, greater force was required to fracture the potato tissue, there was an increase in perceived firmness, and the product was less mashable [29]. In this study, the increase of firmness relative to that of unblanched potato samples declined in the order: blanched at 60 °C for 60 min and cooked > blanched at 60 °C for 60 min, frozen and cooked > blanched at 60 °C for 60 min. The difference between blanched-and-cooked samples and blanched-frozen-and-cooked samples can only be ascribed to the freezing process. It is well known that freezing produces irreversible negative effect on vegetable textural quality due

Fig. 2 a,b PME activity. **a** Effect of LTB on the PME activity. **b** Effect of storage time on the PME activity



to crystallisation. Some degree of damage and breakdown of cell walls is always unavoidable, even when freezing takes place at the fastest possible rate. Some cell wall materials may be lost upon cooking due to freezing damage, which would result in lower firmness than could be expected in the blanched-and-cooked potato tissue alone. At the same time, further processing following blanching also modified rheological behaviour of the potato samples as compared to that of samples blanched at 70 and 80 °C. At 80 °C, when blanched tissue was cooked, compression parameters remained almost constant in the period of time studied (Fig. 1d, e, f); when tissue blanched at 80 °C tissue was frozen and cooked, compression parameters decreased significantly after 5 min of treatment, remaining practically constant for longer times thereafter (Fig. 1g, h, i). It would appear that the effect of blanching at 80 °C (increased tissue softening with blanching time as evidenced from the Fig. 1a, b, c) is masked when samples are cooked hard for an additional period. When samples blanched at 70 °C were cooked, the firming effect found at 60 °C was detectable for up to 45 min, whereas when samples blanched at 70 °C were frozen then cooked, tissue firmness was less than in the unblanched frozen-and-cooked control (Fig. 1g, h, i). This result suggests the importance of considering all the different stages involved in the frozen potato production process so as to determine the true effect of LTB on their texture.

The blanching temperature, which resulted in increases of firmness, was also in the range of 60 °C for sweet potatoes [28]. Authors found that in samples blanched at 60 °C without further processing, this firming effect increased with blanching time, especially from 45 to 150 min. Compared to the unblanched cooked sweet potatoes, the steam-cooked sweet potato samples blanched at 60 and 70 °C for 45–150 min were respectively about 4.2–13.6 times and 3.8–6.2 times firmer. It has been stated that the effect on firmness of the de-esterification of pectin by endogenous PME becomes evident only after heating at high temperatures, as in sterilisation and cooking, and our results confirm previous findings. De-esterified pectin is less susceptible to subsequent β -eliminative degradation and is therefore more heat-stable. Post-processing results in greater pectin insolubility,

which is generally thought to increase cell–cell adhesion [30]. It has recently been shown that when green beans are subjected to blanching only without any further processing, no retention of firmness is detected [31]. As part of this study, we measured the PME activity of potato tissues blanched at 60, 70 and 80 °C for varying periods of time (Fig. 2a). PME activity increased by about 65% in the fresh tubers after 20 min at 60 °C, but after 60 min it declined to about 40% of its original value. At 60 °C, PME in potato tissue (cv. *Kennebec*) appears to have a relatively short inactivation time, or possibly its optimum activation temperature is <60 °C. In potato tubers (cvs. *Nicola* and *Irene*), Van Dijk et al. [29] found that the PME activity tended to remain constant during preheating at 60 °C for 1 h. In this study, also PME activity declined to less than 10% of its original value after 5 min at 70 °C, and no activity at all was detected when the time at this temperature was prolonged. No PME activity was detected in samples blanched at 80 °C, and therefore data are not shown. At the same time, firmness as measured by compression parameters increased considerably as shown above, mainly when the blanched samples were cooked (Fig. 1d, e, f) and frozen-and-cooked (Fig. 1g, h, i). It would appear from these results that demethylation of pectin by PME may not be the only mechanism of such a pronounced firming effect of LTB in processed potatoes. Van Dijk et al. [29] recently showed that preheating caused a PME-based firming effect, resulting in a decrease in pectin degradation by β -elimination upon cooking, and consequently a larger yield of cell wall materials. This increase in the amount of cell wall material resulted in a firmer texture. However, the authors also observed that there were substantial amounts of glucose in the cell wall material of potatoes preheated at 60 °C, but not at 78 °C. On the basis of the results presented up to the present, it seems very likely that the contribution of starch breakdown products to the firmness of cooked and frozen-and-cooked potatoes preheated at 60 °C predominated over the effect of PME activity. The contribution of the starch to the texture of cooked potatoes predominated over the contribution of the cell wall polymers [32, 33].

The dry matter (DM) content of potato samples blanched at 60, 70 and 80 °C for 60 min was also determined

Table 1 Dry matter content of potato samples subjected to blanching treatments without further cooking, blanched potato samples cooked, and blanched potato samples frozen and cooked

Treatment	Dry matter (%)	Treatment	Dry matter (%)	Treatment	Dry matter (%)
Fresh	18.151 a	Cooked	14.309 a	Frozen and cooked	15.032 a, b
Blanched 60 min at 60 °C	17.770 a, b	Blanched 60 min at 60 °C and cooked	16.609 a	Blanched 60 min at 60 °C, frozen and cooked	16.691 a
Blanched 60 min at 70 °C	16.594 a, b	Blanched 60 min at 70 °C and cooked	15.005 a	Blanched 60 min at 70 °C, frozen and cooked	13.335 a, b
Blanched 60 min at 80 °C	15.491 b	Blanched 60 min at 80 °C and cooked	14.381 a	Blanched 60 min at 80 °C, frozen and cooked	12.711 b
<i>Main effect</i>		<i>Main effect</i>		<i>Main effect</i>	
Blanching treatment		Blanching treatment		Blanching treatment	
<i>F</i> -ratio	5.122	<i>F</i> -ratio	1.731	<i>F</i> -ratio	5.939
Significance level	($P<0.1$)	Significance level	(NS)	Significance level	($P<0.1$)
LSD, 99%	2.528	LSD, 99%	3.856	LSD, 99%	3.489

^{a,b} Values within columns having the same letter are not significantly different ($P\leq 0.01$)

Table 2 Matrix of correlations between compression parameters for blanched potato samples (first line), blanched-and-cooked potato samples (second line) and blanched-frozen-and-cooked potato samples (third line)

	Engineering stress (σ_u)	Corrected stress (σ_c)	Cauchy strain (ϵ_c)	Hencky strain (ϵ_h)	Fracture work (W_f)	Modulus of deformability (E)
Engineering stress (σ_u)	1					
Corrected stress (σ_c)	0.9977	1				
Cauchy strain (ϵ_c)	0.8985	0.9205	1			
Hencky strain (ϵ_h)	0.9007	0.9213	0.9963	1		
Fracture work (W_f)	0.9762	0.9840	0.8804	0.8418	1	
Modulus of deformability (E)	0.9254	0.9092	0.6269	0.6490	0.8413	1

in the blanched, blanched-and-cooked and blanched-frozen-and-cooked potato samples (Table 1). Fresh samples had a DM content of about 18%, while the DM of samples blanched 60 min at 80 °C declined to about 15.5%. High-temperature (80 °C) blanching of potato samples resulted in decreased DM content due to leaching of low-molecular-weight carbohydrates and amino compounds. Cooking the samples after blanching caused a similar decrease in DM to that caused by blanching at 80 °C alone, although there were non-significant differences between unblanched samples and samples blanched at 60, 70 and 80 °C for 60 min then cooked. In the case of the blanched-and-cooked samples, decreases in DM with respect to fresh control were probably due to leaching of starch hydrolysates mediated by enzymatic breakdown of heat-gelatinised starch and low-molecular-weight components [8]. When the blanched potato samples were frozen and cooked, the decreases in DM content were similar to those found in the blanched-and-cooked samples, probably due to the same phenomena as described for these samples. Linear relationships were established between the DM content and the starch content in cooked potatoes [32].

Table 2 shows the coefficients of correlation between the compression parameters that were established separately with the data for blanched, blanched-and-cooked and blanched-frozen-and-cooked potato samples. All the correlations were highly significant ($P<0.01$) but decreased slightly when the samples were processed further after blanching. The highest correlation was between the two stresses (σ_u , σ_c) under the three processing conditions. It seems clear that there could be redundancy between both parameters. In other words, they may reflect the same effect on the processed tissue, namely the mechanical response in terms of adhesion and internal cell pressure [20]. Similarly, there was a very strong correlation between the Cauchy and Hencky strains, chiefly in the blanched and blanched-frozen-and-cooked potato samples, which again may reflect one and the same effect, in this case the resistance to deformation of the cell walls. Also, there was a very high correlation between the two stresses and the fracture work under all three processing conditions. These strong correlations suggest that all the compression parameters calculated to characterise the firmness of the potato tissues may be not necessary, and

Table 3 Effect of storage time on compression properties and dry matter content of fresh, cooked and frozen-and-cooked potato samples

Treatment	Engineering stress (σ_u)	Corrected stress (σ_c)	Cauchy strain (ϵ_c)	Hencky strain (ϵ_h)	Fracture work (W_f)	Modulus of deformability (E)	Dry matter (%)
	kPa $\times 10^3$	kPa $\times 10^3$	mm mm ⁻¹	mm mm ⁻¹	kJ m ⁻³	kPa $\times 10^3$	
Fresh at 0 days	1.205 b	1.617 b	0.341 b, c	0.293 b, c	190.622 a, b	3.173 c	18.151 a
Stored 10 days	1.091 c	1.449 c	0.328 c	0.283 c	162.157 b	3.003 c	18.200 a
Stored 20 days	1.195 b	1.625 b	0.359 a, b	0.307 a, b	187.882 b	3.116 c	18.392 a
Stored 35 days	1.406 a	1.945 a	0.382 a	0.323 a	225.743 a	3.786 a	19.578 a
Stored 50 days	1.379 a	1.913 a	0.387 a	0.327 a	219.070 a, b	3.803 a	19.186 a
Stored 65 days	1.209 b	1.662 b	0.372 a	0.316 a	198.196 a, b	3.097 c	18.788 a
Stored 80 days	1.249 b	1.703 b	0.361 a, b	0.308 a, b	193.109 a, b	3.494 b	18.543 a
<i>Main effect storage time</i>							
F-ratio	16.191	15.324	7.024	6.550	3.478	22.946	2.400
Significance level	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.01$)	($P<0.001$)	(NS)
LSD, 99%	0.103	0.168	0.030	0.022	37.799	0.265	1.441
Cooked at 0 days	0.071 d	0.081 d	0.145 d	0.136 d	6.007 d	0.706 d	14.309 a
Stored 10 days and cooked	0.084 c	0.098 c	0.170 b, c	0.157 b, c	8.010 c	0.730 c, d	14.500 a
Stored 20 days and cooked	0.100 b	0.118 b	0.186 b, c	0.170 b, c	10.624 b	0.836 b, c	14.742 a, b
Stored 35 days and cooked	0.102 b	0.119 b	0.164 c, d	0.152 c, d	9.574 b, c	0.908 a, b	15.987 a, b
Stored 50 days and cooked	0.126 a	0.149 a	0.183 b, c	0.168 b, c	12.646 a	0.998 a	14.693 a, b
Stored 65 days and cooked	0.104 b	0.124 b	0.190 a, b	0.174 a, b	11.325 a, b	0.836 b, c	15.239 a, b
Stored 80 days and cooked	0.073 c, d	0.088 c, d	0.208 a	0.189 a	8.031 c	0.852 b	16.630 b
<i>Main effect storage time</i>							
F-ratio	45.698	47.349	10.784	12.440	18.563	11.585	2.956
Significance level	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.05$)
LSD, 99%	0.011	0.013	0.023	0.018	1.984	0.110	2.098
Frozen and cooked at 0 days	0.081 b	0.098 c, d	0.207 b	0.187 b	8.934 d, e	0.555 a	15.032 a
Stored 10 days, frozen and cooked	0.087 a, b	0.104 a–c	0.208 b	0.187 b	9.486 c, d	0.581 a	15.100 a
Stored 20 days, frozen and cooked	0.095 a	0.116 a	0.222 a, b	0.201 a, b	11.740 a	0.637 a	14.649 a
Stored 35 days, frozen and cooked	0.083 b	0.098 b–d	0.237 a	0.213 a	10.937 a, b	0.638 a	16.593 a
Stored 50 days, frozen and cooked	0.093 a	0.113 a, b	0.213 b	0.193 b	10.348 b, c	0.574 a	15.253 a
Stored 65 days, frozen and cooked	0.067 c	0.081 e	0.212 b	0.192 b	7.824 e, f	0.416 b	16.056 a
Stored 80 days, frozen and cooked	0.078 b	0.090 d, e	0.156 c	0.145 c	6.669 f	0.427 b	16.145 a
<i>Main effect storage time</i>							
F-ratio	11.223	13.901	23.052	25.559	24.658	16.326	1.794
Significance level	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	($P<0.001$)	(NS)
LSD, 99%	0.010	0.013	0.020	0.016	1.343	0.085	2.248

the same information could be obtained using only two or three of them.

Storage time effect

The effect of storage time over a period of 80 days on firmness and DM content of fresh, cooked and frozen-and-cooked potato samples is shown in the Table 3. Compression parameters were all significantly affected by storage time either in the fresh or in the cooked and frozen-and-cooked tissues. In both fresh and cooked tissues, all the compression parameters were greater after 80 days in storage than at 0 days. In the fresh tissue, the highest values were recorded at 35 and 50 days, with no significant differences between them, although mean

values on these days were significantly different from values at 0 days. This increase in the intermediate stages may reflect increased cell wall stiffness and the persistence of elastic tissue behaviour [34]. The reduction in these properties by the end of the period would appear to indicate that cell wall stiffness is weakened by distension over long periods. The same phenomena were also detected after cooking of the tissues. The highest values for stresses (σ_u , σ_c), fracture work (W_f) and modulus of deformability (E) were recorded after 50 days in storage. It was at the end of the storage period that the highest strain values were recorded, meaning that the potato specimen was deformed to a greater extent before cracking began. However, when the tissues were frozen and cooked after storage, compression parameters decreased after 80 days in storage, with significant differences between values at

Table 5 Regression coefficients and analysis of variance of the full quadratic models for compression parameters and PME activity

Coefficient	Engineering stress (σ_u) kPa $\times 10^3$	Corrected stress (σ_c) KPa $\times 10^3$	Cauchy strain (ϵ_c) mm mm ⁻¹	Hencky strain (ϵ_h) mm mm ⁻¹	Fracture work (W_f) kJ m ⁻³	Modulus of deformability (E) kPa $\times 10^3$	PME activity
β_0	0.176	0.222	0.256	0.227	22.133	0.977	343.39
Linear							
β_1	-5.317E-3	-6.353E-3	-0.019	-0.017	-0.519	-0.022	-109.647***
β_2	0.022**	0.030***	0.022	0.017	3.557**	0.070	-1.234
Quadratic							
β_{11}	-0.045***	-0.058***	-0.036**	-0.031**	-5.934***	-0.225**	-120.026***
β_{22}	0.024***	-0.029**	0.011	9.287E-3	-2.750**	-0.151**	-103.083***
Interactions							
β_{12}	-0.027**	-0.033**	0.005	0.004	-2.684*	-0.181*	-31.931**
Explained variability (R^2)	0.941	0.936	0.719	0.725	0.913	0.843	0.626
F	22.354	20.636	3.587	3.694	14.642	7.502	2.341
Probability of F	0.000	0.000	0.063	0.059	0.001	0.001	0.149
Lack of fit	0.378	0.340	0.436	0.361	0.524	0.644	0.000***

* Significant at level 0.10

** Significant at level 0.05

*** Significant at level 0.01

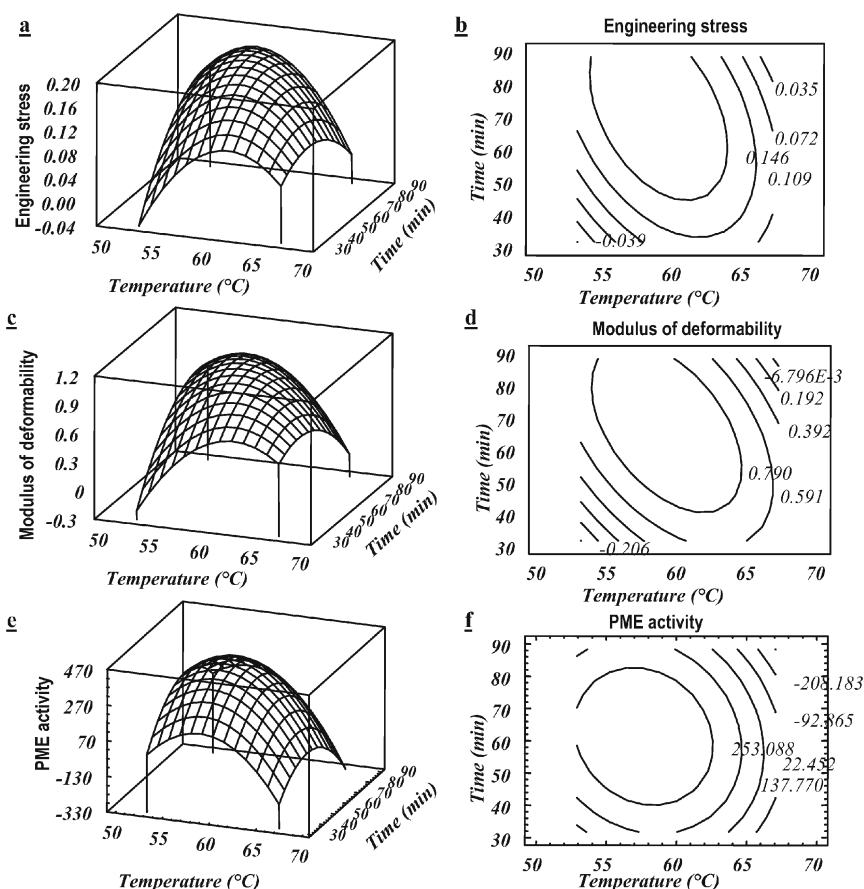
pression parameters and PME activity. The highest compression values were recorded at the replicated centre points (60 °C, 60 min) and in blanched samples at the axial point (60 °C, 88.28 min); these were significantly different from the properties determined in the controls. Curiously, the highest PME activity was found in samples blanched at 55 °C for 80 min (design point n° 3); however, the levels of activity at the replicated centre points (60 °C, 60 min) and in the samples blanched at 55 °C for 40 min were also very high. When the blanching temperature was >60 °C, no PME activity was detected. The results here conflict with those reported earlier (for 0 days in storage), in which PME activity had declined to about 40% of its value in the fresh tissue after 60 min at 60 °C. In contrast, in this second series of experiments the average PME activity at 60 °C for 60 min was very close to that recorded in the fresh tuber. It has been stated that the differences in optimum conditions for stepwise blanching proposed by different researchers are due to the levels of PME enzyme activity occurring in the different potato varieties used, which is affected by the maturity of the potato and the season [37]. Our results confirm this statement. Certainly, the 13 combinations of variables in the central design and their replicates were carried out in the middle of the experimental storage period when, as shown, the levels of PME activity in the fresh tissue were higher. Obviously with this higher PME activity, the behaviour of the enzyme versus blanching temperature and time was different. Coefficients and analysis of variance of the full quadratic models fitted for compression parameters and PME activity are shown in Table 5. Independent variables had approximately the same effect on both stresses (σ_u , σ_c) and fracture work (W_f), with significant linear and quadratic terms for time (β_2 and β_{22} , respectively) and a significant quadratic term for temperature (β_{11}). Interaction (β_{12}) was significant at level 0.05 for σ_u and σ_c and at level 0.10 for W_f . Strains (ϵ_c , ϵ_h)

were only quadratically affected by blanching temperature, while modulus of deformability (E) was quadratically affected by variations in both factors. Finally, PME activity was linearly affected by variations in blanching temperature (β_1) and quadratically affected by variations in both independent variables with the interaction significant at level 0.05. Models fitted for σ_u , σ_c and W_f presented high percentages of explained variability ($R^2 > 0.85$) and non-significant lack-of-fit tests, with sufficient accuracy to make predictions. According to Henika [35], model fitted for E showed a low percentage of explained variability ($0.75 < R^2 < 0.85$), and therefore that model should only be used for trend analysis. Models for both strains (ϵ_c , ϵ_h) and PME activity presented very low percentages of explained variability ($R^2 < 0.75$), and the lack-of-fit test for the enzyme activity were significant. Stepwise regression analysis was performed for these variables, although reduced models did not present higher R^2 and the models fitted for the strains were discarded for further analysis. As regards the model fitted for the PME activity, we think that the low explained variability and the lack of fit could be ascribed to zero activity values in four of the thirteen combinations tested. Therefore, although the model was not sufficiently accurate to predict PME activity, it was considered for subsequent analysis. In this way, the fitted models for the two stresses (σ_u , σ_c) fracture work (W_f), modulus of deformability (E) and enzyme activity (PME) were used to generate surface responses and contours of equal response to identify the main effects blanching temperature and time (Fig. 3). Given the strong correlation found between compression parameters, plots for σ_c and W_f were very similar to those for σ_u and have therefore been omitted for the sake of brevity. Note that in LTB, both firmness (Fig. 3a, b, c, d) and PME activity (Fig. 3e, f) increased with temperature and time up to certain levels beyond which both variables decreased, thus defining an optimum

Table 6 Stationary point and nature of the rheological parameters

Rheological parameter	Temperature (°C)	Time (min)	Estimated response at stationary point	Nature of the optimum
Engineering stress (σ_u) kPa $\times 10^3$	58.807	71.774	0.183	Maximum
Corrected stress (σ_c) kPa $\times 10^3$	58.805	72.894	0.232	Maximum
Fracture work (W_f) kJ m $^{-3}$	58.932	75.018	23.524	Maximum
Modulus of deformability (E) kPa $\times 10^3$	59.063	66.870	0.991	Maximum

Fig. 3 a–f Compression parameters and PME activity response surfaces and contour plots as functions of blanching temperature and time. **a** Engineering stress (σ_u) response surface. **b** Engineering stress (σ_u) contour plot. **c** Modulus of deformability (E) response surface. **d** Modulus of deformability (E) contour plot. **e** PME activity response surface. **f** PME activity contour plot

**Table 7** Experimental values and values predicted by models at 60 °C and 70 min

Response variable	Experimental value	Predicted value	Residual percentage
Engineering stress (σ_u) kPa $\times 10^3$	0.193	0.181	6.347
Corrected stress (σ_c) kPa $\times 10^3$	0.244	0.229	6.452
Fracture work (W_f) kJ m $^{-3}$	26.120	23.224	12.468
Modulus of deformability (E) kPa $\times 10^3$	1.034	0.974	6.159

region. From the shape of the plots it seems reasonable to assume the existence of a relationship between this increase in PME activity and firmer texture. In potato tubers from cv. *Monalisa*, correlations demonstrated that the firming effect produced by stepwise blanching at 64 °C, 30 min, followed by conventional blanching at 97 °C, 2 min could be attributed to PME activity [7].

Values (stationary points) which give optimum combinations for each compression parameter were calculated (Table 6), whereas stationary point for PME activity

could not be calculated because of the low percentage of explained variability of the model. Stationary points showing maximum firmness had critical values in the region delimited by the ranges studied and were close to 60 °C and 70 min. Optimum time was more variable than optimum temperature in function of the compression parameter used to measure the mechanical strength. Canonical analysis was not conducted in this study since stationary points showed maximum response (Fig. 3) [3, 7, 26]. Blanching at 60 °C for 70 min further tested the

accuracy of the predictive models for the compression parameters (Table 7). Predicted values for the models were very close to experimental values determined under these conditions for σ_u , σ_c and E , whereas W_f was the compression parameter with the largest gap between experimental and predicted values. The model fitted for engineering stress (σ_u) presented the highest R^2 , a non-significant lack-of-fit test and a small gap between experimental and predicted values; it can therefore be considered the most suitable for predicting the mechanical resistance of potato subjected to LTB followed by freezing and cooking. More studies will be published in due course, showing how the same ranges of blanching temperatures and times affected the rheological behaviour of mashed potatoes made from tubers (cv. *Kennebec*).

Acknowledgements The authors wish to thank to the Ministerio de Educación y Ciencia for financial support (AGL2004-01780)

References

- Brown AM, Morales JAW (1970) *Am Potato J* 47:321–325
- Canet W, Espinosa J, Ruiz Altisent M (1982) *Refrig Sci Technol* 4:284–289
- Alvarez MD, Canet W (1999) *Eur Food Res Technol* 210:102–108
- Bartolome LG, Hoff JE (1972) *J Agric Food Chem* 20:266–270
- Van Buren JP (1979) *J Text Stud* 10:1–23
- Lee CY, Bourne MC, Van Buren JP (1979) *J Food Sci* 44:615–619
- Alvarez MD, Morillo MJ, Canet W (1999) *J Sci Food Agric* 79:1237–1248
- Walter WM Jr, Truong VD, Simunovic N, McFeeters RF (2003) *J Food Sci* 68:1244–1247
- Binner S, Jardine WG, Renard CMGG, Jarvis MC (2000) *J Sci Food Agric* 80:216–218
- Andersson A, Gekas V, Lind I, Oliveira F, Öste R (1994) *Crit Rev Food Sci Nutr* 34:229–251
- Bourne MC (1982) Principles of objective texture measurement. In: Stewart GF, Schweigert BS, Hawthorn J (eds) *Food texture and viscosity: concept and measurement*. Academic Press, New York, pp 45–117
- Luyten H, Vliet T van, Walstra P (1992) *J Texture Stud* 23:245–266
- Canet W (1980) Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de escaldado, congelación y descongelación en la textura y estructura de patata (*Solanum tuberosum*, L.). Ph D Thesis, Universidad Politécnica de Madrid
- Szczesniak AS (1987) *J Texture Stud* 18:1–15
- Gil MJ (1991) Estudio del efecto de la fricción, dimensión de las muestras y velocidades de deformación en ensayos de compresión uniaxial de alimentos sólidos. PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid
- Alvarez MD, Canet W (1997) *Z Lebensm Unters Forsch A* 205:282–289
- Alvarez MD, Canet W (1998) *Z Lebensm Unters Forsch A* 206:52–57
- Smith O (1987) Transport and storage of potatoes. In: Talburt WF, Smith O (eds) *Potato processing*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp 203–285
- Rico R, Alvarez MD, Canet W (1995) *Eurofach Electrón* 231:60–65
- Alvarez MD, Canet W, Tortosa ME (1997) *Z Lebensm Unters Forsch A* 204:356–364
- Anzaldúa-Morales A, Bourne MC, Shomer I (1992) *J Food Sci* 57:1353–1356
- Canet W, Alvarez MD, Luna P, Fontecha J, Juárez M (2001) IDF-Collaborative study of uniaxial compression of cheese—Standing Committee on Minor Components & characterization of physical properties
- Baldwin EA, Pressey R (1988) *J Am Soc Hortic Sci* 113:92–95
- Alonso J, Canet W, Rodríguez MT (1993) *Z Lebensm Unters Forsch* 196:214–218
- Kimball, Dan A (1991) Pectinase enzymes. In: *Citrus processing: Quality Control and Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp 121–123
- Myers RH, Montgomery DC (1995) *Response surface methodology*. Wiley, New York
- STSC (1988) *Statgraphics user's guide*. STSC Inc, Rockville, MD
- Truong VD, Walter WM, Bett KL (1998) *J Food Sci* 63:739–743
- Van Dijk C, Fisher M, Beekhuizen JG, Boeriu C, Stolle-Smiths T (2002) *J Agric Food Chem* 50:5098–5106
- Stolle-Smiths T, Donkers J, Van Dijk C, Derksen J, Sassen MMA (1998) *Lebensm Wiss Technol* 31:237–244
- Canet W, Alvarez MD, Luna P, Fernández C, Tortosa ME (2004) *Eur Food Res Technol* (DOI: 10.1007/s00217-004-1051-x)
- Van Dijk C, Fisher M, Holm J, Beekhuizen JG, Stolle-Smiths T, Boeriu C (2002) *J Agric Food Chem* 50:5082–5088
- Van Dijk C, Beekhuizen JG, Gibbens T, Boeriu C, Fischer M, Stolle-Smiths T, Boeriu C (2002) *J Agric Food Chem* 50:5089–5097
- Alvarez MD, Canet W (2000) *Eur Food Res Technol* 212:48–56
- Henika RG (1982) *Food Technol* 36:96
- Tijsskens LMM, Waldron KW, Ng A, Ingham L, Van Dijk C (1997) *J Food Eng* 34:371–385
- Warren DS, Woodman JS (1974) *J Sci Food Agric* 25:129–138

CAPÍTULO II.2

Efecto del escaldado a baja temperatura en la calidad de purés de patata frescos y congelados/descongelados

“The effect of low-temperature blanching on the quality of fresh and frozen/thawed mashed potatoes”

Se estudió el efecto que el escaldado a baja temperatura, aplicado previamente a la cocción, produce en el color, textura, parámetros de penetración cónica y oscilatorios, atributos sensoriales y en la aceptabilidad global de purés de patata frescos y congelados/descongelados, usando la metodología de superficies de respuesta (RSM) para establecer el tiempo y la temperatura óptima de escaldado para ambos tipos de puré. Se aplica un diseño central compuesto rotacional para estudiar el efecto que produce la variación de los niveles de temperatura (57,93-72,07 °C) y tiempo de escaldado (15,86-44,14 min) en los parámetros de calidad. Los puntos estacionarios que mostraron un espesamiento máximo tuvieron temperaturas y tiempos críticos comprendidos en los intervalos de temperatura (aprox. 67-69 °C) y tiempo (aprox. 26-30 min) utilizados para cada variable independiente, tanto para el puré de patata fresco como para el congelado/descongelado. Los resultados evidenciaron una correlación elevada entre el incremento de la resistencia estructural y la aceptabilidad global bajo las condiciones de escaldado experimentales óptimas. Esto demuestra el potencial de esta herramienta experimental en términos de permitir obtener purés de patata con propiedades físicas predeterminadas para satisfacer las preferencias del consumidor, y de modificar los cambios que ocurren después de la congelación y descongelación del producto.

Original article

The effect of low-temperature blanching on the quality of fresh and frozen/thawed mashed potatoes

Cristina Fernández, M. Dolores Alvarez* & Wenceslao Canet

Department of Plant Foods Science and Technology, Instituto del Frio-CSIC, José de Novais no 10, E-28040 Madrid, Spain

(Received 26 April 2005; Accepted in revised form 6 October 2005)

Summary The effect of low-temperature blanching (LTB) prior to cooking on colour, textural, firmness and oscillatory parameters, sensory attributes and overall acceptability of either fresh or frozen/thawed mashed potatoes was studied using response surface methodology (RSM) to establish the optimum temperature and time for blanching in both types of mashed potatoes. A central composite rotatable design was used to study the effects of variation in levels of blanching temperature (57.93–72.07 °C) and time (15.86–44.14 min) on the quality parameters. Stationary points showing maximum thickening had critical temperatures (approximately 67–69 °C) and times (approximately 26–30 min) in the ranges of temperature and time used for each independent variable for both fresh and frozen/thawed mashed potato. Results showed a high correlation between structural reinforcement and overall acceptability under optimum experimental blanching conditions. This demonstrates the potential of this experimental approach in terms of tailoring physical properties to predetermined levels in order to meet consumer preferences in mashed potatoes, and of altering the changes that occur after freezing and thawing.

Keywords Cryoprotectants, freezing, overall acceptability, pectin methylesterase enzyme, potato puree, pre-heating, response surface methodology, thawing.

Introduction

In the catering industry, mashed potato is prepared either directly from potatoes or by reconstituting dehydrated potato granules and flakes. The two major factors that determine a caterer's choice of mashed potato are cost and consumer preference. Consumer preference is influenced by a combination of flavour, texture and appearance (Canet *et al.*, 2005a). Novais *et al.* (1982) reported that flavour and texture contributed significantly to overall preference (64–68 and 32–36%, respectively) of five mashed potato products.

Pretreatments can have a great effect, particularly on the texture of the final potato product. The Add-Back process used in the manufacture of

dehydrated instant mashed potato granules includes an essential pre-preparation stage consisting of precooking the potato at 70 °C for 20 min and cooling in water prior to steam cooking (Moledina *et al.*, 1978). This serves to render the cell wall less degradable by cooking (Bartolome & Hoff, 1972), thereby enabling the potato cells to withstand the forces generated by compression, mixing and rubbing during the continuous mash-mixing stage. Another technique, a low-temperature blanching (LTB) process has been reported by numerous authors, offering a promising approach to increasing firmness retention in processed potato. The literature gives different optimum blanching conditions for different potato-processing operations. Brown & Morales (1970), recommended 80 °C for 15 min for LTB followed by 95 °C for 1 min for the blanching of potatoes prior to frying. Canet *et al.*

*Correspondent: Fax: +34 91 549 3627;
e-mail: ifrat44@if.csic.es

(1982) compared blanching at 100 °C for 2 min of cylindrical potato specimens with both one-step blanching at 80 °C for 6 min and stepwise blanching at 50, 60 and 70 °C for 10 min, followed by cooling and a second step at 100 °C for 2 min; they concluded that LTB at 60 and 70 °C for 10 min clearly improved the texture of frozen potatoes when cooked. It has recently been shown that LTB of potatoes (cv. Kennebec), both without further processing and prior to cooking or freezing and cooking, significantly increased firmness retention as measured from compression parameters, demonstrating a high correlation between pectin methylesterase (PME) activity and tissue firmness (Canet *et al.*, 2005b).

The effect of freezing temperature (−80, −40, −24 °C) and thawing mode (microwave, overnight at 4 °C) on quality parameters of mashed potato made from tubers (cv. Kennebec) and potato flakes was examined by Alvarez *et al.* (2005). In freshly made mashed potato, processing resulted in a softer product than the fresh control according to texture profile analysis (TPA) hardness and oscillatory parameters. In the same way, freezing reduced the storage modulus (G'), loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) values of mashed potatoes made from dehydrated flakes, measured at 20 °C, compared with freshly made product. At this temperature, mashed potatoes made from frozen/thawed flakes consisted of dilute dispersions of swollen and disrupted intracellular starch granules (Alvarez & Canet, 1999a). Changes in the viscoelastic properties of fruit and vegetable purees that have undergone freezing or freeze-thaw treatments are of practical significance for acceptance and consumption. One way of minimising damage from freezing and thawing is to incorporate cryoprotectants to alter crystal shapes. Recent studies have described the effect of individual and mixed hydrocolloids on the quality of frozen and thawed cooked potato purées (Downey, 2002, 2003).

Previous studies have shown that of various different potato varieties, Kennebec was the most suitable for producing fresh mashed potatoes of consistent quality (Alvarez *et al.*, 2004; Canet *et al.*, 2005a), and that freezing and thawing processes reduced most of the quality parameters measured in the product. However, LTB of potatoes (cv. Kennebec) prior to freezing and

cooking significantly increased firmness retention (Canet *et al.*, 2005b). The next step, and hence the purpose of the present research, was to investigate how mashed potato quality is affected by LTB applied prior to cooking without further processing, and prior to cooking, followed by the freezing and thawing of the samples. A second objective, based on the results, was, using response surface methodology (RSM), to find the optimum blanching temperature and time to improve the quality and overall acceptability of fresh and frozen-and-thawed mashed potato.

Material and methods

Test material

Data presented in this report were obtained using potato tubers (*Solanum tuberosum*, L., cv. Kennebec) from Galicia (Spain). The material was stored in a chamber at 4 °C and 85% relative humidity (Smith, 1987).

Low-temperature blanching

Tubers were washed and peeled manually. Cylindrical specimens 12 mm in diameter and 10 mm in height were cut from potato tubers using a stainless-steel cork borer and a mechanically guided razor blade specially designed for this diameter (Gil, 1991). Cylindrical specimens were extracted from the central region of each tuber approximately 10 mm below the skin of each slice to avoid the large differences in texture reported to exist between the cortex and pith tissues because of the different size and shape of the cells (Anzaldúa-Morales *et al.*, 1992). Blanching was carried out at the different combinations of temperature and time given by a central composite rotatable design (Table 1), with blanching temperature ranging between 60 and 70 °C and blanching time ranging between 20 and 40 min, by placing the potato cylinders in a Hetofrig CB60VS (Heto Lab Equipment A/S, Birkerød, Denmark) water-bath (−30 to +110 °C) with a constant product weight:water volume ratio of 1:20. Water and specimen temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; −200 °C to +1000 °C) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments

Table 1 Coded and uncoded variables of the response surface design and colour parameters and dry matter content: fresh and frozen/thawed mashed potatoes with the different blanching combinations, and controls

	Coded		Uncoded						
Design point	X ₁	X ₂	ξ ₁ Temperature (°C)	ξ ₂ Time (min)	L*	a*	b*	L*/b*	Dry matter (%)
Fresh mashed potatoes									
Fresh control1*					63.56 a	−6.82 d	11.30 a	5.63 b	19.51 a
Fresh control2**					60.21 e	−7.68 a	11.53 a	5.23 a	18.02 b
1	−1.41	0	57.93	30	57.47 j	−6.28 h	7.78 d	7.40 d	16.04 e–g
2	−1	−1	60	20	56.67 k	−6.55 e,f	8.06 b–d	7.04 c	17.15 c
3	−1	1	60	40	60.38 d,e	−6.43 g	6.83 f	8.85 f,g	16.69 c–e
4	0	−1.41	65	15.86	58.06 i	−6.61 e,f	6.46 g,h	9.00 g	16.18 d–f
5	0	0	65	30	60.90 c	−6.41 g	6.90 e,f	8.83 f,g	17.10 c
6	0	0	65	30	60.94 c	−6.62 e,f	7.19 e	8.48 e	16.83 c,d
7	0	0	65	30	56.31 l	−6.66 e	6.22 h	9.06 g	15.31 g–i
8	0	0	65	30	59.38 g	−6.56 e,f	6.77 f,g	8.79 f,g	16.41 c–f
9	0	0	65	30	60.16 e	−6.61 e,f	6.98 e,f	8.92 f,g	16.75 c–e
10	0	1.41	65	44.14	61.19 b	−6.02 i	7.07 e,f	8.66 e,f	15.16 h,i
11	1	−1	70	20	58.47 h	−6.52 f,g	7.93 c,d	7.38 d	15.70 f–h
12	1	1	70	40	60.49 d	−7.09 b	8.18 b,c	7.40 d	14.78 i
13	1.41	0	72.07	30	59.69 f	−6.97 c	8.33 b	7.17 c,d	15.90 f–h
LSD (99%)					0.229	0.123	0.355	0.292	0.753
Frozen/thawed mashed potatoes									
Frozen/thawed control1*					64.99 a	−6.20 a–c	12.66 a	5.13 a	20.48 a
Frozen/thawed control2**					63.30 b,c	−7.23 d	12.89 a	4.91 a	19.70 a
1	−1.41	0	57.93	30	59.95 f,g	−6.11 a,b	8.06 c–e	7.44 b,c	16.87 d,e
2	−1	−1	60	20	60.22 f	−6.21 a–c	8.81 b,c	6.83 b	17.81 b
3	−1	1	60	40	63.09 c,d	−6.15 a,b	7.51 e	8.40 d	16.99 c–e
4	0	−1.41	65	15.86	60.09 f,g	−6.39 a–c	7.35 e	8.18 c,d	16.40 e
5	0	0	65	30	62.68 d	−6.18 a–c	7.56 e	8.29 d	17.74 b,c
6	0	0	65	30	63.92 b	−6.09 a,b	8.15 b–e	7.85 c,d	16.72 d,e
7	0	0	65	30	63.30 b,c	−6.13 a,b	7.85 d,e	8.07 c,d	16.28 e
8	0	0	65	30	63.14 c,d	−6.15 a,b	7.70 e	8.18 c,d	16.91 d,e
9	0	0	65	30	63.61 b,c	−6.11 a,b	8.00 c–e	7.96 c,d	17.33 b–d
10	0	1.41	65	44.14	62.60 d	−6.10 a,b	7.50 e	8.35 d	16.32 e
11	1	−1	70	20	59.58 g	−6.51 b,c	8.02 c–e	7.43 b,c	16.72 d,e
12	1	1	70	40	63.55 b,c	−5.86 a	8.59 b–d	7.40 b,c	15.31 f
13	1.41	0	72.07	30	61.20 e	−6.75 c,d	8.92 b	6.86 b	16.79 d,e
LSD (99%)					0.613	0.576	0.816	0.814	0.786

*Mashed potatoes made without blanching.

**Mashed potatoes made without blanching and with added starch.

Values are given as mean score values of six determinations.

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$. LSD, least significant difference.

Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of the thermal process control (Rico *et al.*, 1995). After blanching, specimens were cooled in cold water for 10 min.

Preparation of mashed potatoes

After blanching, mashed potatoes were prepared in 650-g batches from 395 g of cylindrical potato specimens, 150 mL of milk, 100 mL of water and 5 g salt using a thermal mixer TM 21 (Vorwerk

España M.S.L., S.C., Madrid, Spain). The ingredients were cooked for 20 min at 100 °C (blade speed: 100 r.p.m.), and the amount of liquid evaporated during boiling was determined by weighing the ingredients before and after boiling. The evaporated liquid was then replaced by to an equal weight of boiling water, and the ingredients were again cooked at 100 °C for 5 min. The mash was immediately ground for 40 s (blade speed: 2000 r.p.m.). The product was immediately homogenised through a stainless steel sieve

(diameter 1.5 mm). In this study, two samples of mashed potato were used as controls. The first control was prepared directly as indicated above but without prior blanching. The second control was likewise prepared without blanching, but in this case modified waxy cornstarch C*Polar Tex 06716 (high amylopectin, cross-linked, di-starch phosphate) (Cerestar Ibérica, S.L., Barcelona, Spain), was diluted in the 250 mL of water and milk and added to the rest of the ingredients before cooking. Range finding experiments were performed to ascertain the maximum acceptable amount of starch that could be added to the mashed potato without appreciable sensory changes in colour and taste. On this basis, the maximum acceptable level of starch use was established at 0.5% (w/w).

Following preparation, half of each mashed potato sample was immediately analysed and the other half was packed in polyethylene plastic, sealed under light vacuum (-0.05 MPa) on a Multivac packing machine (Sepp Hagenmüller KG, Wolfertschwenden, Germany), and frozen and thawed according to the freezing and thawing procedures indicated below. Large thin packs were made so as to minimise the differences in freezing and thawing rates between mashed potato at the surface and deep within the pack.

Freezing and thawing procedures

Mashed potato was frozen by forced convection with liquid nitrogen vapour in an Instron programmable chamber (model 3119-05, -70 °C/ $+250$ °C) at -60 °C until their thermal centres reached -24 °C (Alvarez *et al.*, 1997). Air and product temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; -200 to $+1000$ °C) using the MMS3000TM Multi Measurement SystemTM (Mod. T4, Commtest Instruments, Christchurch, New Zealand). The software permitted real-time data gathering and storage and also the calculation of the freezing rate (-2 ± 0.10 °C min⁻¹). After freezing, the samples were placed in a domestic freezer for storage at -24 °C and left there for 7 days before thawing. For the microwave thawing process, the frozen mashed samples were unpacked, immediately placed in flat microwave trays and then thawed in a Samsung M1712N (Samsung Electronics S.A., Madrid,

Spain) microwave oven. In all cases the samples were placed in the same position and irradiated for a total of 20 min with output power ratings of 600 W. The power setting was 100%. Thawing was conducted in two steps. Initially, the samples were irradiated for 15 min, then removed from the microwave and stirred gently (shear rate approximately 10 s⁻¹) with a spoon for 1 min to equilibrate the sample temperature. Next, the samples were placed in the microwave again and irradiated for an additional 5 min under the same conditions. After this procedure, the temperature reached by the thermal centre of the product was measured in all cases ($+50 \pm 5$ °C) (Alvarez *et al.*, 2005).

Heating of samples

All the fresh and frozen/thawed samples were allowed to reach 55 °C by placing them in the Hetofrig CB60VS (Heto Lab Equipment A/S, Birkerød, Denmark) water-bath, where again water and product temperatures were monitored by T-type thermocouples using the hardware and software system described above (Rico *et al.*, 1995). The selected sample testing temperature was 55 °C, as results from different analyses showed that this is the preferred temperature for consumption of mashed potato (Alvarez *et al.*, 2004; Canet *et al.*, 2005a).

Colour

The colour of the mashed potato samples in the pots was measured using a HunterLab model D25 (Reston, VA, USA) colour difference meter fitted with a 5 cm diameter aperture fitted with a 5 cm diameter aperture. Measurements were performed in triplicate and the results averaged. Results were expressed in $L^*a^*b^*$ scale, where L^* indicates the lightness, a^* represents the green-red colour axis and b^* the blue-yellow axis, recommended by the International Commission on Illumination (CIE, 1978). Colour was also expressed as L^*/b^* , i.e. the white/yellow ratio (O'Leary *et al.*, 2000; Redmond *et al.*, 2002).

Dry matter

Determinations were made by drying in an oven at 75 °C for 18 h. Samples were weighed using a

Mettler AJ 100 (Mettler Instruments AG, Zurich, Switzerland) analytical scales, accurate to 0.00001 g. The initial weight of each sample was approximately 10 g. Measurements were performed in triplicate and the results averaged.

Instrumental objective texture measurements

Texture profile analysis and firmness tests were carried out with a TA.HDi Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd, Godalming, UK) using a 250 N load cell and the application program provided with the apparatus (Texture Expert for WindowsTM, version 2.61). During the tests, the mashed potato samples were maintained at 55 °C by means of a Temperature Controlled Peltier Cabinet (XT/PC) coupled to a separate heat exchanger and PID control unit (Canet *et al.*, 2005a). For TPA tests, a flat 35-mm diameter aluminium plunger (SMS P/35) was used to move within a 60-mm diameter stainless steel cylinder containing 50 ± 1 g of mashed potatoes. The Texture Analyser was programmed so that the downward movement began at a point 8 mm above the surface of the sample. The following experimental conditions were selected for each TPA test: deformation rate (180 mm min^{-1}), compression level (33.3%), with a rest period of 5 s between cycles. There were four replicates for each experimental unit. The program software (Texture Expert for Windows, version 1.0; Stable Micro Systems, Surrey, England, UK) automatically calculates the textural parameters from the curve generated by such a test, as follows: *hardness* (N) is given as the first force peak if there are only two peaks on the TPA curve, or the second peak if there are three peaks. *Adhesiveness* (N s) is the negative area between the point at which the first curve reaches a zero force value after the first compression and the start of the second curve. *Springiness* is calculated as the ratio of the distance or time from the start of the second area up to the second probe reversal vs. the distance or time between the start of the first area and the first probe reversal. *Cohesiveness* is calculated as the ratio of the positive force area during the second compression portion to the positive force area during the first compression. *Gumminess* (N) is calculated as *hardness* \times *cohesiveness*. For performing the firmness tests, a spreadability rig was

used, consisting of a 45° conical perspex probe (P/45 C) that penetrated a conical sample holder containing 7 ± 0.1 g of mashed potato. Tests were done at a deformation rate of 180 mm min^{-1} . There were four replicates for each experimental unit. The force time curve was used to calculate the firmness (N), the area under the force/time curve (N s), the firmness per gram of product (N g^{-1}), the area under the curve per displaced volume (N s mm^{-3}) and the average force (N).

Oscillatory rheological measurements

A Bohlin (Bohlin Instruments Ltd, Gloucestershire, UK) CVR 50 controlled stress rheometer was used to conduct small amplitude oscillatory shear experiments (SAOS) and steady shear using a plate-plate sensor system with a 2 mm gap (PP40, 40 mm) and a solvent trap to minimise moisture loss during tests. Samples were allowed to relax for 5 min before rheological measurements were made, such as equilibration time for recovery and development of sample structure after loading the same on the sensor system. Temperature control at 55 °C was achieved with a Peltier Plate system (-40 to $+180$ °C; Bohlin Instruments Ltd, Gloucestershire, UK). Dynamic shear data were obtained over the range 0.1 – 100 rad s^{-1} at very low strains. The applied strains were dependent on product types but were mostly below 10^{-3} . The linear viscoelastic domain was determined for each sample from stress sweeps at 1 rad s^{-1} . In preliminary experiments, the effects of three frequencies, 0.1, 1, and 10 rad s^{-1} , on the linear viscoelastic domain were investigated; there was little apparent difference in the domains obtained at these three frequencies. Bohlin software was used to obtain experimental data and to calculate the phase angle (δ), the complex modulus (G^*), the storage modulus (G'), the loss modulus (G'') and the complex viscosity (η^*) at each test frequency (Alvarez *et al.*, 2004).

Sensory analysis

Sensory TPA was done by a five-member panel trained specifically in sensory analysis of mashed potato. The Texture Profile system (UNE 87025, 1996) was modified to evaluate frozen mashed vegetables (Canet *et al.*, 2005a). Scores for sensory

attributes were based on a 9-point descriptive intensity scale converted to a 1–9 numerical scale for statistical analysis, with 1 = not detectable and 9 = extremely intense. Profile attributes are classified in four groups: attributes perceived before putting the sample in the mouth (granularity and moisture); attributes perceived at the time of putting the sample in the mouth (adhesiveness, denseness, homogeneity, moisture and firmness); attributes perceived at the time of preparing the sample in the mouth for swallowing (cohesiveness, adhesiveness, fibrousness); attributes perceived during final and residual phases of mastication (ease of swallowing, palate coating and fibrousness). Mashed potato samples were also subjected to an overall acceptability test based on all sensory attributes (texture, colour, taste), on a 9-point hedonic scale (9 = like extremely, 1 = dislike extremely).

Experimental design and data analysis

The effect of the temperature and time of LTB on the quality of both fresh and frozen/thawed mashed potato was studied using RSM, which made it possible to establish optimum LTB temperature and time conditions so as to produce mashed potato with different optimum quality parameters. The upper and lower levels of the two factors LTB temperature and LTB time were initially based on published information from potatoes (Moledina *et al.*, 1978; Alvarez & Canet, 1999b; Canet *et al.*, 2005b). A first series of experiments was conducted following the central composite rotatable experimental design, with blanching temperature ranging between 55 and 65 °C and blanching time ranging between 50 and 80 min as independent variables, based on previous findings (Canet *et al.*, 2005b), although the results have been omitted for the sake of brevity. Statgraphics® software version 5.0 (STSC Inc., Rockville, MD, USA) was used to provide the experimental designs, calculate equations, do statistical evaluation and print out data. A central composite rotatable experimental design was used with blanching temperature ranging between 60 and 70 °C and blanching time ranging between 20 and 40 min as independent variables (Table 1). In the design, coded variables are related to uncoded ones by equations: $X_1 = (\xi_1 - a)/b$ and $X_2 = (\xi_2 - c)/d$,

where X_1 , X_2 , ξ_1 and ξ_2 are temperature and time variables in coded and uncoded mode respectively; a , c are the central points of the uncoded temperature and time ranges studies (65 °C and 30 min, respectively); b , d are calculated as the difference between the mentioned central points and the upper and lower conditions of the uncoded temperature and time ranges studies (5 °C and 10 min, respectively).

The design required 13 variable combinations that were performed in random order, including five replicates of the centre region to generate a quadratic response surface (Myers & Montgomery, 1995; Alvarez & Canet, 1999b; Alvarez *et al.*, 1999). In both fresh and frozen/thawed mashed potato, each treatment combination was repeated twice and all the results averaged. Range finding experiments were performed at the outset of this work in order to ascertain what blanching temperature and time ranges could be applied to the mashed potatoes so that the product would be acceptable to consumers on the basis of sensory attributes (texture, colour, and taste).

The following dependent variables (responses) were analysed by RSM: TPA, firmness, oscillatory parameters, L^*/b^* ratio from colour measurements and overall acceptability. Data were analysed for coefficient of determination (R^2) value, probability, lack-of-fit test, and regression coefficients (b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} and b_{12}). The relationship between the dependent and independent variables was expressed in terms of a second order polynomial equation having the form:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

where Y = response, X_1 = temperature of blanching (°C), X_2 = time of blanching (min) and b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} , b_{12} = coefficients (constants) which measure linear, quadratic and interaction effects (Sim *et al.*, 2004). The optimum ranges for the two factors tested (temperature and time of blanching) were interpreted from response surfaces. The stationary points of X_1 and X_2 , respectively, which give the optimum response, were calculated, as well as the value of the estimated response at this stationary point (Myers & Montgomery, 1995). For both fresh and frozen/thawed mashed potato, the differences in instrumental and sensory parameters for the different blanching temperature/time conditions of the

central composite design and controls were studied prior to optimisation by means of one-way analysis of variance, using the least significant difference tests with a 99% confidence interval for comparison of instrumental parameters and with a 95% confidence interval for comparison of sensory attributes.

Results and discussion

Instrumental parameters

Data were compiled for LTB combinations and mean values of the corresponding colour parameters and dry matter content of the fresh and frozen/thawed-mashed potato are shown in the Table 1. Unblanched samples and unblanched samples with added starch were treated as controls. LTB conditions significantly affected all the measured parameters ($P < 0.001$) in both the fresh and the frozen/thawed-mashed potatoes. In general, in fresh mashed potato most of the blanching temperature and time conditions reduced the L^* (lightness), a^* (redness) and b^* (yellowness) values but increased the L^*/b^* ratio of the samples with respect to the controls. Thus, LTB prior to cooking produced a lighter-coloured mashed potato (higher L^*/b^* ratio) than cooking alone; this was to be expected given that LTB causes sizeable losses of colour related to (Pala, 1983). Colour is often the first parameter by which a consumer judges a food product before purchase (Faulks & Griffiths, 1983). However, this lightening should not be of major importance, as anyone presented with a blanched mashed potato is unlikely to have an unblanched fresh sample to compare it against. In frozen-thawed mashed potato (Table 1), blanching also significantly increased the L^*/b^* ratio of the product with respect to frozen-thawed controls, but the ratios in the blanched fresh and blanched frozen/thawed samples were quite similar. In natural and commercial mashed potato, L^*/b^* values were lower than in the fresh controls after freezing and thawing of the samples, so that frozen-thawed were darker than fresh products (Alvarez *et al.*, 2005). Also, frozen mashed potato made from reconstituted potato flakes was darker than non-frozen mashed potato (O'Leary *et al.*, 2000). The results indicate that blanching prior to cooking

had a positive effect in that it reduced the differences in brightness between fresh and frozen-thawed unblanched mashed potato. Addition of starch to fresh unblanched mashed potato caused samples to darken (lower L^*/b^* ratio), although differences were not detected after freezing and thawing.

In both fresh and frozen/thawed mashed potato, dry matter percentages were lower in the blanched samples than in the corresponding controls. Blanching is known to increase the permeability of cytoplasmic membranes, allowing the blanch water to penetrate cells and intercellular spaces, driving out gases and other volatile compounds (Canet & Hill, 1987), causing losses of soluble substances such as vitamins, salts and sugars, and increasing the moisture content of the samples. In general terms, dry matter contents were lower in the fresh than in their counterpart frozen/thawed mashed potatoes in both the blanched and the control samples, confirming previous findings (Downey, 2003; Alvarez *et al.*, 2005). Ice crystal growth leads to contraction and disruption of starch granules, while cell wall disruption leads to a redistribution of amylose and amylopectin leading to local concentration differences. The locally concentrated amylopectin is prone to molecular aggregation leading to shrinkage and water expulsion (Kim & Eliasson, 1993). Addition of starch to fresh control increased moisture content, which could be explained simply in terms of starch's ability to immobilise free water, but after freezing and thawing, the differences in the dry matter percentages between both controls were non-significant.

In both fresh and frozen/thawed mashed potatoes, blanching temperature and time significantly ($P < 0.001$) affected all the TPA and firmness parameters (Table 2). For the fresh and frozen/thawed blanched mashed potato, high TPA and firmness parameters were recorded at the replicated centre points (65 °C, 30 min), as well as at the design points 11, 12 and 13, for which the blanching temperature was > 65 °C. Note, as in both fresh and frozen/thawed blanched mashed potato most of the parameter values at the replicated design point 7 were lower than at the other replicated points. When blanching temperature was < 65 °C, the parameter values were lower than those obtained in the unblanched controls,

Table 2 Textural and firmness parameters for the fresh and frozen/thawed mashed potatoes with the different blanching combinations, and controls

Design point	Hardness (N)	Adhesiveness (N s)	Springiness	Cohesiveness	Gumminess (N)	Firmness (N)	Area (N s)	Firmness/ product g (N g ⁻¹)	Area/disp vol (N s mm ⁻³)	Average force (N)
Fresh mashed potatoes										
Fresh control1*	2.059 a	-2.498 a-c	0.758 b,c	0.529 a	1.085 d,e	2.005 b-d	2.085 c-g	0.282 b-d	0.277E-03 b-e	0.270 c-f
Fresh control2**	1.003 d,e	-1.899 c,d	0.823 c	0.855 b	0.858 b	2.412 d-f	2.251 f-h	0.343 b-e	0.300E-03 c-e	0.292 e-g
1	0.508 f	-1.132 e	0.587 a	1.059 d	0.536 a	1.344 a	1.123 a	0.189 a	0.149E-03 a	0.146 a
2	0.858 e	-1.899 c,d	0.822 c	1.064 d	0.913 b,c	1.851 b	1.622 b	0.264 a,b	0.216E-03 a,b	0.210 b
3	0.931 e	-2.013 b-d	0.815 c	0.966 b-d	0.897 b,c	1.978 b-d	1.713 b,c	0.281 b-d	0.228E-03 a-c	0.222 b,c
4	0.899 e	-1.850 d	0.769 b,c	1.035 d	0.928 b,c	1.869 b	1.720 b-d	0.263 a,b	0.229E-03 a-c	0.223 b,c
5	1.389 b	-2.518 a-c	0.867 c	0.879 b,c	1.218 e-g	2.836 f	2.579 h	0.399 e	0.343E-03 e	0.334 g
6	1.247 b,c	-2.742 a	0.815 c	1.006 c,d	1.254 f,g	2.546 e,f	2.408 g,h	0.364 c-e	0.320E-03 d,e	0.312 f,g
7	1.028 d,e	-1.937 c,d	0.790 b,c	1.014 c,d	1.041 c,d	1.928 b,c	1.801 b-e	0.272 a,b	0.240E-03 b-d	0.233 b-d
8	1.221 b,c	-2.399 a-d	0.824 c	0.966 b-d	1.171 d-f	2.367 c-e	2.200 e-h	0.335 b-e	0.343E-03 e	0.285 d-g
9	1.305 b,c	-2.570 a,b	0.845 c	0.990 b-d	1.212 e-g	2.601 e,f	2.389 g,h	0.367 d,e	0.318E-03 d,e	0.310 f,g
10	0.922 e	-1.778 d	0.672 a,b	0.982 b-d	0.891 b,c	2.245 b-e	1.908 b-f	0.321 b-e	0.254E-03 b-d	0.248 b-e
11	1.132 c,d	-2.340 a-d	0.863 c	1.051 d	1.189 d-f	2.295 b-e	2.146 e-g	0.328 b-e	0.286E-03 b-e	0.278 d-f
12	1.202 c	-2.574 a,b	0.870 c	1.085 d	1.304 f,g	1.940 b,c	1.882 b-f	0.277 b,c	0.250E-03 b-d	0.244 b-e
13	1.300 b,c	-2.697 a	0.869 c	1.048 d	1.360 g	2.229 b-e	2.130 d-g	0.316 b-e	0.283E-03 b-e	0.276 d-f
LSD (99%)	0.175	0.629	0.123	0.143	0.155	0.456	0.412	0.087	0.0001	0.052
Frozen/thawed mashed potatoes										
Frozen/ thawed control1*	1.629 a	-3.371 a-c	0.914 a	0.913 a	1.486 d,e	2.708 b-d	2.534 a,b	0.383 a,b	0.337E-03 a,b	0.328 a,b
Frozen/ thawed control2**	1.491 a	-3.266 a-d	0.936 a	0.912 a	1.358 c,d	3.108 a	2.848 a	0.442 a	0.379E-03 a	0.369 a
1	0.818 d,e	-1.964 f,g	0.824 c	1.182 g	0.967 b	1.821 e,f	1.611 d	0.259 c,d	0.214E-03 c,d	0.209 c,d
2	1.174 c	-2.784 c-e	0.913 a	1.079 c-g	1.264 c	2.812 a-d	2.533 a,b	0.401 a	0.337E-03 a,b	0.328 a,b
3	1.229 c	-2.899 b-d	0.910 a	1.112 d-g	1.363 c,d	3.072 a,b	2.723 a,b	0.439 a	0.362E-03 a	0.353 a
4	0.877 d	-2.091 e-g	0.837 c	1.140 e-g	0.998 b	1.884 f	1.615 d	0.241 c,d	0.215E-03 c,d	0.210 c,d
5	1.537 a	-3.780 a	0.932 a	1.020 a-d	1.567 e,f	2.788 a-d	2.598 a,b	0.398 a	0.346E-03 a,b	0.337 a,b
6	1.563 a	-3.861 a	0.925 a	1.021 a-e	1.588 e,f	2.846 a-d	2.771 a,b	0.407 a	0.369E-03 a	0.359 a
7	1.306 b,c	-2.946 b-d	0.891 a,b	0.970 a-c	1.263 c	2.160 e	2.127 c	0.307 b,c	0.283E-03 b,c	0.276 b,c
8	1.469 a,b	-3.529 a-c	0.916 a	1.004 a-d	1.451 d,e	2.598 d	2.499 b	0.371 a,b	0.333E-03 a,b	0.324 a,b
9	1.516 a	-3.695 a	0.924 a	1.012 a-d	1.509 d-f	2.693 c,d	2.635 a,b	0.389 a	0.351E-03 a,b	0.341 a,b
10	0.856 e	-1.512 g	0.652 d	1.147 f,g	0.750 a	1.285 g	1.191 e	0.184 d	0.158E-03 d	0.154 d
11	1.585 a	-3.597 a-d	0.908 a,b	1.046 b-f	1.657 f	3.020 a-c	2.779 a,b	0.431 a	0.370E-03 a	0.360 a
12	1.525 a	-3.191 a-d	0.907 a,b	0.929 a,b	1.409 c,d	2.633 d	2.671 a,b	0.376 a,b	0.356E-03 a,b	0.346 a,b
13	1.136 c	-2.557 d-f	0.861 b,c	0.968 a-c	1.100 b	1.650 f,g	1.596 d	0.233 c,d	0.212E-03 c,d	0.207 c,d
LSD (99%)	0.180	0.745	0.049	0.120	0.154	0.373	0.328	0.079	0.0001	0.070

*Mashed potatoes made without blanching.

**Mashed potatoes made without blanching and with added starch.

Values are given as mean score values of eight determinations.

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$. LSD, least significant difference.

showing that blanching under certain conditions caused softening of the mashed potato. In contrast, for both fresh and frozen/thawed blanched mashed potato, TPA (except hardness) and firmness parameters recorded at four of the replicated centre points were higher than in the controls; thus, blanching at 65 °C for 30 min had the effect of thickening mashed potatoes. The results indicate that in mashed potato prepared directly, after blanching under certain conditions the cell walls were stronger than those of the cooked cells without the pretreatment, where solubilisation was more complete; moreover, this effect was detected even after freezing and thawing of the samples. In any case, the differences between blanched and control samples were not statistically significant for most of the parameters in the frozen/thawed-mashed potato, which means that subsequent freezing and thawing of the samples masked differences between blanched and unblanched mashed potatoes. Comparison of the two unblanched controls shows that the addition of starch to fresh product significantly reduced hardness and gumminess values, and increased all other parameters, although the only parameter that differed significantly between the controls was. Also, addition of carrageenan to fresh potato purées increased maximum resistance values i.e. thickened the purée (Downey, 2002). After freezing and thawing of the unblanched samples, all the firmness parameters in the samples with starch added were again higher, although the controls only differed significantly in firmness parameters. Also, parameter values were higher in the frozen/thawed control with added starch than in its fresh counterpart. On the other hand, addition of different cryoprotectants (whey protein concentrate, sodium caseinate, guar and xanthan) to fresh mashed potato reduced the maximum resistance after freezing by two different methods (Downey, 2002); this could have been due to the higher freezing rate used in this study. Finally, in both controls and in all the blanched samples, TPA (except hardness) and firmness parameters were higher in the frozen/thawed-mashed potatoes than in their fresh counterparts.

In both fresh and frozen/thawed mashed potatoes, blanching temperature and time significantly ($P < 0.001$) affected all the oscillatory parameters (Table 3). For the fresh and frozen/thawed

blanched mashed potato, the lowest phase angle and the highest modulus and complex viscosity values were recorded in the blanched samples at the replicated centre points (65 °C, 30 min) and in the blanched samples at temperature > 65 °C. Dynamic measurements also revealed the thickening effect produced by blanching at 65 °C for 30 min, chiefly in many of the repeated replicates (design points 5 and 9). Mechanistic models for this phenomenon have often centred on the activation of the PME enzyme. What the enzyme does is to demethylate the carboxymethyl groups of pectic polysaccharide chains. The decrease in the degree of methylation may in turn trigger different processes related to texture and firmness, such as cross-linking by Ca^{2+} ions, increased hydration at the demethylated sites, reduced susceptibility for heat induced β -degradation of pectins and enhanced shielding and repulsion forces by the electric charges within the biopolymer matrix of the cell walls. Recently, Canet *et al.* (2005b) found a high correlation between increased PME activity and firmness retention in the optimisation of LTB applied prior to freezing and cooking of potato tissues (cv. Kennebec), proving that the enzyme was one of the main contributors to firmness of frozen potatoes. Based on these findings, it appears obvious that the reinforcement detected by the instrumental parameters and caused in the cell walls of the potato cells by blanching at 65 °C for 30 min could be ascribed to PME enzyme activation rendering the cell binding less degradable.

A comparison of the two unblanched controls (Table 3) shows that in both fresh and frozen/thawed mashed potato, the addition of starch significantly reduced the moduli and the complex viscosity of the samples. However, in all the blanched and unblanched samples, oscillatory parameters were higher in the fresh mashed potatoes than in their frozen/thawed counterparts. However, as noted earlier, all the other TPA and firmness parameters were higher in the frozen/thawed than in the fresh samples, and it therefore seems obvious that different parameters are detecting different compositional and structural changes caused by processing during the manufacture of mashed potato. While the texture of edible tissue is usually conferred by the cell wall and its middle lamella, and is affected by changes in cell adhesion

Table 3 Oscillatory parameters for the fresh and frozen/thawed mashed potatoes with the different blanching combinations, and controls

Design point	Phase angle δ (°)	Complex modulus G^* (Pa)	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pas)
Fresh mashed potatoes					
Fresh control1*	11.567 a,b	4856.900 f,g	4758.567 f,g	972.273 c-e	4576.533 f-h
Fresh control2**	14.033 b,c	3092.500 c	3000.233 c	749.160 b	2918.067 c,d
1	23.833 e	976.543 a	891.690 a	396.257 a	919.997 a
2	15.500 c,d	3089.100 c	2975.733 c	827.947 b,c	2902.633 c,d
3	15.467 c,d	2750.633 c	2650.933 c	733.567 b	2594.333 c
4	13.500 a-c	3675.267 d	3573.100 d	855.710 b-d	3474.467 d,e
5	13.233 a-c	4244.133 e	4130.233 e	967.990 c-e	4010.200 e,f
6	10.700 a	5746.700 h	5647.067 h	1064.733 e	5417.867 i
7	12.133 a,b	4525.233 e,f	4424.733 e,f	946.053 c-e	4279.633 f,g
8	12.022 a,b	4838.688 f,g	4734.011 f,g	992.925 d,e	4569.233 f-h
9	12.627 a-c	5292.694 g,h	5190.539 g,h	1028.829 e	4993.550 h,i
10	17.400 d	1631.800 b	1558.067 b	480.537 a	1546.500 b
11	12.133 a,b	4736.800 f	4631.100 f	994.423 d,e	4470.933 f-h
12	11.400 a,b	4912.833 f,g	4815.867 f,g	970.700 c-e	4638.767 g,h
13	12.333 a,b	4920.167 f,g	4806.700 f,g	1049.163 e	4643.667 g,h
LSD (99%)	3.114	473.045	473.616	162.269	574.966
Frozen/thawed mashed potatoes					
Frozen/thawed control1*	12.900 b,c	3900.667 b-d	3801.133 b-d	872.353 a	3678.000 b-d
Frozen/thawed control2**	12.900 b,c	2785.867 f	2715.600 f	621.657 c	2622.000 e
1	15.000 a	1436.133 h	1387.300 h	371.303 e	1351.867 g
2	11.933 c,d	2805.333 f	2744.467 f	580.950 c,d	2645.033 e
3	11.800 c-e	2696.033 f	2638.700 f	551.487 c,d	2541.867 e
4	10.600 d-g	3116.433 e,f	3063.467 e,f	571.660 c,d	2935.633 e
5	11.633 c-f	4368.200 a,b	4278.533 a,b	879.900 a	4113.633 a,b
6	10.400 e-g	4629.067 a	4552.633 a	837.503 a	4355.933 a
7	10.333 f,g	3682.800 d	3622.700 c,d	660.673 b,c	3475.167 d
8	10.789 d-g	4226.689 a,b	4151.289 a-c	792.692 a,b	3981.578 a-c
9	10.561 d-g	4427.878 a,b	4351.961 a	836.296 a	4168.755 a
10	14.000 a,b	2012.333 g	1952.400 g	487.203 d,e	1899.367 f
11	11.433 d-f	4432.767 a,b	4344.833 a	878.447 a	4178.533 a
12	9.767 g	3769.867 c,d	3715.133 c,d	639.957 c	3569.000 c,d
13	10.733 d-g	3647.100 d,e	3583.300 d,e	677.923 b,c	3440.100 d
LSD (99%)	1.426	541.577	532.172	132.399	461.332

*Mashed potatoes made without blanching.

**Mashed potatoes made without blanching and with added starch.

Values are given as mean score values of six determinations.

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.01$.

LSD, least significant difference.

and pectin degradation, in macerates the apparent viscosity is affected by cell friction rather than cell adhesion (Shomer *et al.*, 1993). While firmness parameters, together with adhesiveness, springiness, cohesiveness and gumminess from TPA, seem to measure cell adhesion in the mashed potatoes, oscillatory parameters and hardness could measure the intercellular friction, which was less after freezing even at a very rapid rate, in spite of blanching prior to cooking.

Sensory analysis

Tables 4 and 5 show the effect of blanching temperature and time on the panellists' average scores for sensory attributes from TPA and overall acceptability in comparison with fresh and frozen/thawed controls. LTB conditions significantly affected all the sensory attributes scored ($P < 0.01$), either in fresh or in frozen/thawed-mashed potato. For fresh product, practically no

Table 4 Sensory attributes perceived before and at the time of putting the sample in the mouth, and at the time of preparing the sample for swallowing, for fresh and frozen/thawed mashed potatoes with the different blanching combinations, and controls

Sensory attributes		Perceived before putting the sample in the mouth		Perceived at the time of putting the sample in the mouth					Perceived at the time of preparing the sample for swallowing		
		Granularity	Moisture	Adhesiveness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness	Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrousness
Fresh mashed potatoes											
Fresh Control1*		1.62 a	5.52 b	5.05 b,c	6.37 d,e	9.00 a	5.22 b-d	6.67 c-f	5.85 b-d	5.47 b-e	1.37 a
Fresh control2**		1.70 a,b	5.02 b-d	6.22 d,e	6.00 c,d	8.65 a,b	5.32 b,c	6.15 c,d	5.35 b,c	4.60 b	1.35 a
1	1.70 a,b	7.97 a	3.10 a	2.92 a	7.77 b	7.77 b	7.87 a	2.65 a	2.90 a	3.17 a	2.52 c,d
2	2.27 a-c	4.97 b-d	7.42 f,g	4.67 b	8.15 a,b	4.55 d-f	4.75 c-e	6.70 d-f	6.35 c-e	8.32 h	2.20 a-d
3	2.85 c,d	5.52 b	6.62 d-f	5.92 c,d	8.15 a,b	8.62 a,b	5.32 b,c	6.12 c,d	5.67 b,c	6.97 f,g	3.02 c
4	2.17 a-c	5.47 b	5.70 b-d	5.75 c	8.62 a,b	8.62 a,b	5.32 b,c	6.12 c,d	5.42 b,c	5.90 c-f	2.25 a-d
5	2.32 b,c	3.80 e	6.90 e-g	7.85 f	8.47 a,b	3.87 f,g	7.72 f,g	7.35 e	6.97 f,g	2.60 c,d	2.60 c,d
6	2.15 a,b	5.55 b	5.87 c,d	7.17 e,f	8.57 a,b	5.37 b,c	7.82 g	7.82 g	5.70 b,c	6.12 c-f	2.32 a-d
7	1.82 a,b	5.32 b	4.82 b	5.62 b,c	8.20 a,b	5.67 b	6.60 c-e	6.60 c-e	6.07 b-d	5.10 b,c	2.10 a-c
8	2.10 a,b	4.89 b-d	5.82 c,d	6.88 d-f	8.41 a,b	4.97 b-e	7.38 e-g	6.37 c-e	6.06 c-f	6.06 c-f	2.33 b-d
9	2.21 a-c	4.34 c-e	6.38 d,e	7.36 e,f	8.45 a,b	4.42 e-g	7.55 e-g	6.86 d,e	6.52 e-g	2.47 b-d	2.47 b-d
10	3.52 d	5.35 b	6.25 d,e	5.67 b,c	6.57 c	2.90 h	5.62 b,c	5.55 b,c	5.40 b-d	3.97 d	3.97 d
11	2.00 a,b	5.42 b	6.35 d,e	5.82 c,d	8.57 a,b	5.30 b,c	7.07 d-g	6.90 d,e	6.42 d-g	6.42 d-g	1.65 a,b
12	2.27 a-c	4.05 d,e	7.60 g	7.47 f	8.27 a,b	3.75 g	7.82 g	7.37 e	7.27 g,h	2.32 a-d	2.32 a-d
13	1.77 a,b	5.15 b,c	5.80 c,d	6.00 c,d	8.92 a,b	5.15 b-e	6.27 c,d	6.27 c,d	5.00 b	4.57 b	1.82 a-c
LSD (95%)	0.69	0.98	0.93	1.06	0.92	0.74	1.07	1.07	1.14	1.12	0.87
Frozen/thawed											
mashed potatoes											
Frozen/thawed control1*		1.52 a	6.42 b	7.35 a-d	7.77 a-c	8.60 a,b	6.22 b	7.80 b-e	6.22 b,c	6.22 c-e	1.60 a,b
Frozen/thawed control2**		1.85 a	2.37 f	8.07 a	8.15 a,b	8.22 a,b	2.50 f,g	8.32 a-c	7.77 a	7.37 a-c	1.80 a,b
1	3.25 b,c	3.37 e,f	6.77 b-d	6.97 c	8.17 a,b	4.07 d,e	7.25 d-f	7.25 d-f	6.37 a-c	6.50 c,d	2.30 a-c
2	3.27 b,c	3.00 e,f	8.55 a	7.52 a-c	8.05 b	3.15 e,f	7.95 a-d	7.12 a-c	7.77 a,b	7.77 a,b	2.27 a-c
3	6.32 f	2.60 f	7.92 a,b	7.45 b,c	5.72 c	1.87 g	7.47 c-e	7.47 c-e	7.32 a,b	7.42 a-c	2.90 c,d
4	2.57 a,b	4.82 c,d	5.30 e,f	5.65 d	8.32 a,b	4.10 d,e	6.55 f,g	6.55 f,g	6.55 a-c	6.90 b-d	2.27 a-c
5	5.40 e,f	2.70 f	8.40 a	8.52 a	8.50 a,b	3.15 e,f	8.72 a	8.72 a	7.60 a,b	8.42 a	2.10 a-c
6	4.77 d,e	3.37 e,f	7.82 a,b	7.80 a-c	8.87 a,b	3.60 e,f	8.05 a-d	8.05 a-d	6.92 a-c	6.65 b-d	2.20 a-c
7	4.02 c,d	4.02 d,e	6.07 d-f	7.57 a-c	8.95 a,b	3.67 e	7.60 b-e	7.60 b-e	6.85 b-d	6.85 b-d	2.90 c,d
8	4.75 d,e	3.37 e,f	7.45 a-c	7.95 a-c	8.77 a,b	3.47 e,f	8.12 a-d	8.12 a-d	7.00 a-c	7.87 a,b	2.40 b,c
9	4.37 c-e	3.00 e,f	7.90 a,b	7.87 a-c	8.65 a,b	3.30 e,f	8.42 a,b	8.42 a,b	7.30 a,b	7.30 a,b	2.25 a-c
10	4.15 c,d	7.90 a	4.00 g	3.72 e	5.57 c	8.10 a	4.05 h	4.05 h	3.35 d	4.17 g	3.45 d
11	1.75 a	4.05 d,e	6.40 c-e	7.75 a-c	9.00 a	4.80 c,d	7.77 b-e	7.77 b-e	6.70 a-c	5.75 d-f	1.55 a,b
12	2.22 a,b	4.75 c,d	4.80 f,g	5.77 d	8.35 a,b	5.35 b,c	6.92 e,f	6.92 e,f	6.72 a-c	4.67 f,g	2.27 a-c
13	1.60 a	5.32 b,c	4.97 f,g	5.55 d	9.00 a	5.40 b,c	5.92 g	5.92 g	5.65 c	5.22 e-g	1.37 a
LSD (95%)	1.14	1.23	1.28	1.01	0.86	1.02	0.92	0.92	1.53	1.27	0.97

*Mashed potatoes made without blanching.

**Mashed potatoes made without blanching and with added starch.

Values are given as mean score values of ten determinations.

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.05$.

LSD, least significant difference.

Sensory attributes	Perceived during the final and residual phases of mastication			Overall acceptability
	Ease of swallowing	Palate coating	Fibrousness	
Fresh mashed potatoes				
Fresh Control1*	8.77 a	2.42 a-d	1.32 a	9.00 a
Fresh control2**	8.60 a,b	2.05 a-c	1.35 a,b	8.32 a,b
1	4.12 e	3.05 d	2.15 b-d	3.47 h
2	7.85 a-c	2.00 a,b	1.90 a-d	7.35 c-e
3	7.22 c,d	5.47 e	3.12 e	4.45 g
4	8.35 a,b	2.80 b-d	2.25 c,d	7.37 c-e
5	8.20 a,b	2.65 a-d	2.40 d,e	6.95 e,f
6	8.25 a,b	2.52 a-d	2.27 c,d	7.25 d,e
7	8.42 a,b	2.75 a-d	2.60 d,e	7.47 b-e
8	8.29 a,b	2.64 a-d	2.42 d,e	7.22 d,e
9	8.24 a,b	2.64 a-d	2.41 d,e	7.35 c-e
10	6.70 d	4.90 e	4.15 f	4.27 g,h
11	8.62 a,b	1.90 a	1.40 a,b	8.25 a-c
12	7.72 b,c	2.87 c,d	2.10 a-d	6.10 f
13	8.20 a,b	1.90 a	1.52 a-c	7.97 b-d
LSD (95%)	0.94	0.87	0.81	0.92
Frozen/thawed mashed potatoes				
Frozen/thawed control1*	9.00 a	1.65 a	1.37 a	8.95 a
Frozen/thawed control2**	8.02 a-d	2.32 a	2.15 b	7.50 c-e
1	8.00 a-d	2.20 a	1.97 a,b	7.25 c-e
2	8.15 a-c	4.97 b,c	2.00 a,b	7.02 d-f
3	4.70 f	6.22 d,e	2.97 c	4.32 g
4	7.92 a-d	4.40 b	2.10 a,b	6.77 e,f
5	6.75 d,e	5.30 b-d	2.00 a,b	7.50 c-e
6	8.37 a,b	6.85 e	1.90 a,b	8.00 b,c
7	6.97 c-e	4.82 b,c	1.80 a,b	8.12 a-c
8	7.35 b-d	5.67 c-e	1.90 a,b	7.87 b-d
9	7.86 a-d	5.25 b-d	1.95 a,b	8.00 b,c
10	6.02 e	4.65 b,c	3.15 c	3.37 h
11	8.77 a	2.02 a	1.37 a	8.62 a,b
12	7.35 b-d	2.42 a	2.05 a,b	6.32 f
13	8.72 a	1.90 a	1.37 a	8.62 a,b
LSD (95%)	1.32	1.19	0.74	0.91

*Mashed potatoes made without blanching.

**Mashed potatoes made without blanching and with added starch.

Values are given as mean score values of ten determinations.

Different letters in the same column indicate significant differences $P < 0.05$.

LSD, least significant difference.

significant differences were found for granularity and moistness scores between controls and blanched samples at the replicated centre points (65 °C, 30 min). For frozen/thawed product, granularity increased significantly and moisture decreased significantly with respect to unblanched control after blanching at 65 °C for 30 min. Panellists also detected lower granularity and

higher moisture in fresh mashed potato; this confirmed the results from dry matter data and indicated a negative effect caused by freezing and thawing which rendered granularity more appreciable and dried the samples. For fresh mashed potato, again there were practically no significant differences in the scores between controls and pretreated samples (65 °C, 30 min) for sensory

Table 5 Sensory attributes perceived during the final and residual phases of mastication and overall acceptability for the fresh and frozen/thawed mashed potatoes with the different blanching combinations, and controls

attributes perceived at the time of putting the sample in the mouth. For frozen/thawed mashed potato, moisture decreased significantly, again corroborating results from dry matter sample contents, and firmness increased significantly with respect to unblanched control after blanching at 65 °C for 30 min. In both fresh and frozen/thawed mashed potato, some significant differences were observed between scores given to controls and pretreated samples (65 °C, 30 min) for sensory attributes perceived at the time of preparing the sample for swallowing. The chief point of note is that the score for cohesiveness and adhesiveness was higher in the frozen/thawed samples, which was consistent with values obtained for instrumental parameters under the same conditions. For fresh product, there were significant differences in the scores for fibrousness assigned to controls and to samples pretreated at 65 °C for 30 min (Table 5), with higher attribute scores going to the latter. For frozen/thawed mashed potato, differences in the scores for ease of swallowing and palate coating were significant, the samples blanched at 65 °C for 30 min scoring lower for ease of swallowing and higher for palate coating than the unblanched control.

Finally, for fresh mashed potato the panellists scored the samples blanched at 65 °C, 30-min significantly lower for overall acceptability than the unblanched controls. Of the blanched samples, panellists scored the samples blanched at 70 °C, 20-min (design point 11) highest for overall acceptability; this was not significantly different from the scores of the control samples. For frozen/thawed mashed potato, of the blanched samples panellists scored the samples blanched at 70 °C, 20-min and 72 °C, 30-min (design points 11 and 13) highest for overall acceptability; again, this score was not significantly different from the score of the unblanched frozen/thawed control 1 without added starch. Panellists scored the frozen/thawed samples blanched at 65 °C, 30-min significantly lower for overall acceptability than the unblanched control 1 (except for one of the replicated points), although scores were not significantly different from the control 2 with added starch. Interestingly, scores for overall acceptability were higher in the frozen/thawed blanched mashed potatoes than in their fresh counterparts, highlighting the potential of precooking blanching

to improve the quality of mashed potato that is subjected to freezing and thawing.

Optimisation of blanching conditions

Based on the results of the first statistical analysis, RSM was used to find the optimum temperature and time of blanching prior to cooking for L^*/b^* ratio, TPA, firmness, oscillatory parameters and overall acceptability in the fresh and frozen/thawed mashed potato. Regression coefficients of each response model fitted were tested for significance and are presented in Table 6, together with their coefficients of determination, R^2 , F -Ratios and P -values and lack-of-fit tests. Response models of instrumental parameters which gave R^2 -values < 0.750 have been omitted, as these models showed very low percentages of explained variability, indicating a significant lack of fit (Henika, 1982). In both fresh and frozen/thawed mashed potatoes, L^*/b^* ratio models had significant linear and quadratic terms for temperature (b_1 and b_{11} , respectively), a significant linear term for time (b_2), and the interaction was significant in both models (b_{12}). For this colour parameter, R^2 -values were good (> 0.750), but the L^*/b^* model fitted for the fresh product had a significant lack-of-fit test. In fresh mashed potato for TPA parameters, independent variables had approximately the same effect on hardness and gumminess, with a significant linear term for temperature (b_1) and significant quadratic terms for temperature and time (b_{11} and b_{22} , respectively). R^2 -values were good (> 0.750) for both TPA parameters, with no significant lack-of-fit tests. For firmness parameters, independent variables also had the same effect on the area, area per displaced volume and average force measured in the fresh product, with only slightly significant linear and quadratic terms for temperature, similar quite low R^2 -values (approximately 0.750), but non-significant lack-of-fit tests. In fresh mashed potato, oscillatory parameters were linearly affected by variations in blanching temperature and quadratically affected by variations in both independent variables. Loss modulus (G'') was also linearly affected by variations in blanching time. The R^2 -values are good for all the oscillatory parameters (> 0.750) with no significant lack-of-fit test for the rheological

Table 6 Regression coefficients, coefficient of determination (R^2) and analysis of variance of the quadratic models for colour, texture profile analysis, firmness, oscillatory parameters and overall acceptability of fresh and frozen/thawed mashed potatoes at the design response surface

Coefficient	L^*/b^* ratio	Hardness (N)	Cohesiveness	Gumminess (N)	Area (N s)	Area/disp vol (N s mm ⁻³)	Average force (N)	Complex modulus G^* (Pa)	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pa s)	Overall acceptability
Fresh mashed potatoes												
b_0	8.816	1.238	—	1.179	2.275	3.128E-4	0.295	4929.490	4825.320	1000.110	4654.100	7.248
b_1	-0.179*	0.208**	—	0.231***	0.265*	3.519E-5*	0.034*	1173.380***	1169.320***	165.870***	1109.850***	1.114***
b_2	0.169*	0.022	—	5.834E-3	0.012	1.419E-6	1.669E-3	-381.542	-373.715	-81.085***	-358.378	-1.180***
b_{11}	-0.863***	-0.136*	—	-0.079*	-0.294*	-4.434E-5*	-0.038*	-722.718**	-722.806**	-92.137***	-684.755**	-0.572**
b_{22}	-0.090	-0.133*	—	-0.098**	-0.201	-3.159E-5	-0.026	-870.129**	-864.612**	-119.43***	-820.429**	-0.522**
b_{12}	-0.447**	-7.500E-4	—	0.033	-0.089	-1.200E-5	-0.011	128.625	127.392	17.664	119.034	0.187
R^2	0.840	0.798	—	0.838	0.745	0.755	0.744	0.799	0.800	0.757	0.801	0.886
F -ratio	7.348	5.528	—	7.231	4.086	4.321	4.065	5.575	5.591	4.351	5.644	10.887
P -value	0.010	0.022	—	0.011	0.047	0.041	0.047	0.022	0.022	0.040	0.021	0.003
Lack of fit	0.040**	0.374	—	0.121	0.730	0.762	0.736	0.137	0.144	0.138	0.135	0.004**
Frozen/thawed mashed potatoes												
b_0	8.136	—	1.005	—	—	—	—	4266.930	4191.420	801.413	4019.010	7.898
b_1	-0.152*	—	-0.065***	—	—	—	—	728.506***	722.801***	102.449**	689.230***	0.693***
b_2	0.230**	—	-9.263E-3	—	—	—	—	-291.704*	-288.344*	-48.424	-272.275*	-1.226***
b_{11}	-0.541***	—	0.018*	—	—	—	—	-644.405***	-637.020***	-104.478**	-604.798***	0.036
b_{22}	0.016	—	0.052***	—	—	—	—	-633.032***	-625.703***	-102.069**	-594.040***	-1.397***
b_{12}	-0.385**	—	-0.037**	—	—	—	—	-138.400	-130.983	-52.257	-126.592	0.100
R^2	0.877	—	0.821	—	—	—	—	0.824	0.824	0.782	0.824	0.981
F -ratio	9.962	—	6.440	—	—	—	—	6.574	6.569	5.011	6.545	70.923
P -value	0.004	—	0.015	—	—	—	—	0.014	0.014	0.029	0.014	0.000
Lack of fit	0.144	—	0.033**	—	—	—	—	0.198	0.194	0.277	0.193	0.244

Subscripts: 1 = temperature; 2 = time.

Significant level: *0.10; **0.05; ***0.01.

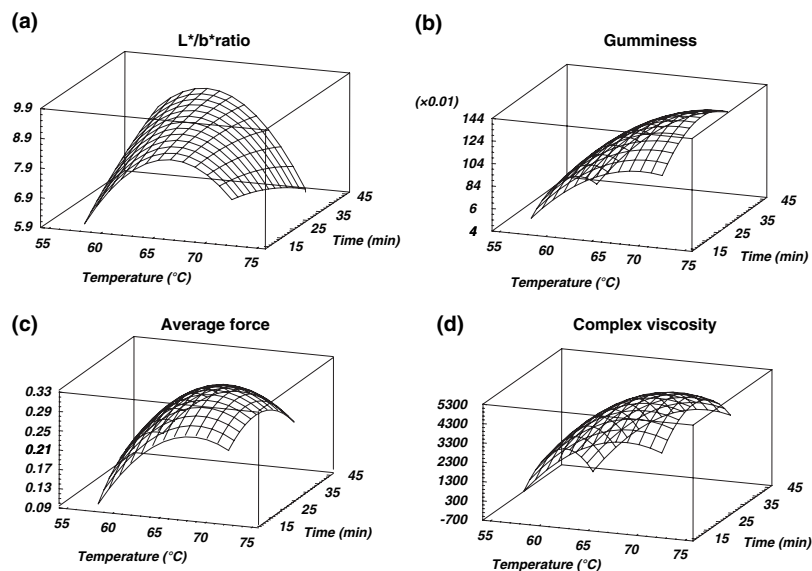


Figure 1 Instrumental parameter response surfaces as functions of blanching temperature and time for fresh mashed potato: (a) L^*/b^* ratio from colour measurement; (b) gumminess from TPA test; (c) average force from firmness test; (d) complex viscosity from oscillatory rheological test.

parameters. Of all the TPA and firmness parameters in the frozen/thawed mashed potato, only the response model fitted for cohesiveness is shown, with a significant linear term for temperature, significant quadratic terms for temperature and time and significant interaction of the two factors. Response models for the rest of the TPA parameters and all the firmness parameters gave R^2 -values < 0.750 , and therefore have been omitted from the Table 6. The R^2 -value for cohesiveness model was good (> 0.750), but the lack-of-fit test for this response was significant. As found for fresh mashed potato, independent variables more significantly affected oscillatory parameters, which were linearly affected by variations in blanching temperature and quadratically affected by variations in both independent variables. Except for loss modulus (G''), all the other oscillatory parameters were also slightly and linearly affected by variations in time. Again, the R^2 -values are good for all the oscillatory parameters (> 0.750), with no significant lack-of-fit test for the rheological parameters.

Finally, in fresh mashed potato, overall acceptability was linearly affected by variations in blanching temperature and time and quadratically affected by variations in both independent variables. The R^2 -value was very good (> 0.850), but there was a significant lack-of-fit test. Models with high R^2 -values and significant lack-of-fit tests indicate that higher-order models are probably

required to describe the effects of the independent variables and would be used only for trends analysis (Henika, 1982; Alvarez & Canet, 1999b). In frozen/thawed-mashed potato, overall acceptability was linearly affected by variations in blanching temperature and time and quadratically affected by variations in blanching time. For overall acceptability of the frozen/thawed product, the R^2 -value was the highest (> 0.980), with no significant lack-of-fit test. Only models with high percentages of explained variability ($R^2 > 0.850$) and non-significant lack-of-fit tests would be considered sufficiently accurate to make predictions (Henika, 1982). Between models fitted in this study, only L^*/b^* ratio and overall acceptability models in the frozen/thawed product definitely fulfil both conditions. Most of models fitted had R^2 -values in the range ($0.750 < R^2 < 0.850$). Among the common causes of poor modelling are a skewed response distribution, curvature in the relationship between a response variable and a design factor, large between-replicate variation and outlying experiments (Downey, 2003). Examination of the standardised residuals produced by the models showed no outlying experimental points, while ANOVA demonstrated the significance of the fitted regression models. The large between-replicate variation is the most likely cause of the poor modelling found, as all the parameter values were lower at design point 7 than at the rest of the replicated points. Stepwise regression analysis was

performed for the dependent variables. This analysis eliminates the insignificant coefficients on the basis of *P*-values, then the models can be reduced. However, reduced models did not present higher R^2 -values and, therefore the full models fitted were used for further analysis in order to be able to obtain stationary points. The fact that blanching temperature and time had a quadratic effect on most of the parameters indicated the existence of an optimum region for both independent variables, and the aim was to test the closeness or distance of the optimum responses obtained from the different dependent variables. In this way, the best fitted models were used in both fresh and frozen/thawed mashed potato to generate surface responses to identify the main effects of blanching temperature and time (Figs 1–3). In LTB for fresh mashed potato, L^*/b^* ratio (Fig. 1a), gumminess (Fig. 1b), average force (Fig. 1c), complex viscosity (Fig. 1d) and overall acceptability (Fig. 3a), and in LTB for frozen/thawed mashed potato cohesiveness (Fig. 2b), loss modulus (Fig. 2c) and complex viscosity (Fig. 2d), all increased with temperature and time up to certain levels beyond which both variables decreased, thus defining an optimum region. For the frozen/thawed product, response surface L^*/b^* ratio (Fig. 2a) presents a saddle-effect, thus identifying a set of blanching temperature and time values which will produce

the maximum lightening. From the shape of the plots (Fig. 3a and b) it seems reasonable to assume a relationship between increase in overall acceptability and firmer texture and structure in the mashed potato, indicating that a firmer product represents a quality gain and is a desired goal. This finding contradicts previous studies, where a reduction in maximum resistance values in potato purée represented a product with a softer mouth-feel and was reported by sensory panellists as desirable (Downey, 2002).

Values (stationary points) which give optimum combinations for each quality parameter were calculated (Table 7). In fresh mashed potato, the critical values of average force showing maximum firmness, complex viscosity showing maximum thickening and overall acceptability showing maximum preference for the product lay in the region delimited by the ranges studied; they were close to 70 °C and 30 min for average force and complex viscosity and close to 70 °C and 20 min for overall acceptability. In frozen/thawed mashed potato also, the critical values of stationary points for L^*/b^* showing the lightest product and for loss modulus and complex viscosity showing maximum thickening were close to 70 °C and 30 min. One or both critical values were outside the region delimited by the range studied, for L^*/b^* ratio and gumminess in the fresh product and for cohesiveness

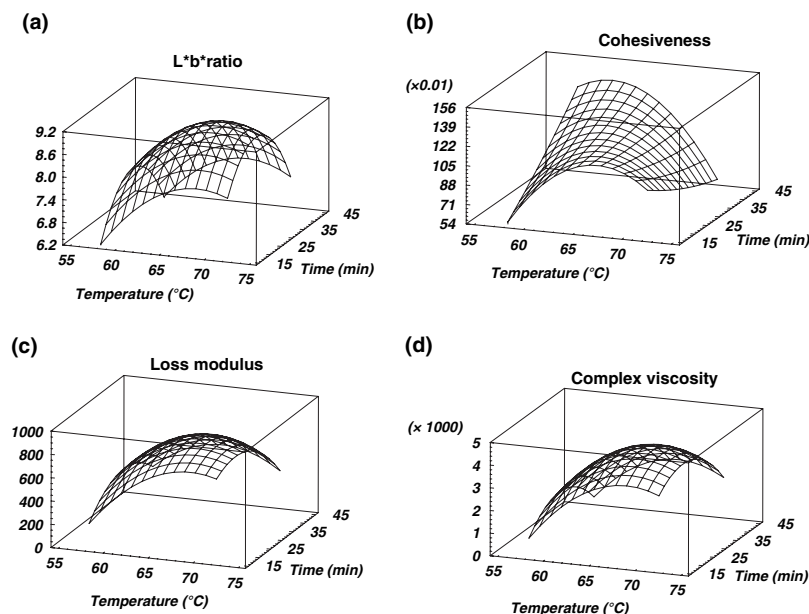


Figure 2 Instrumental parameter response surfaces as functions of blanching temperature and time for frozen/thawed mashed potato: (a) L^*/b^* ratio from colour measurement; (b) cohesiveness from TPA test; (c) loss modulus from oscillatory rheological test; (d) complex viscosity from oscillatory rheological test.

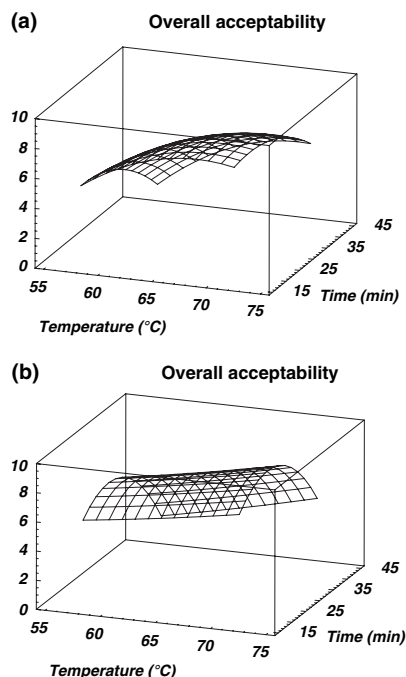


Figure 3 Overall acceptability response surfaces as functions of blanching temperature and time: (a) for fresh mashed potato; (b) for frozen/thawed mashed potato.

ness and overall acceptability in the frozen/thawed product, and therefore the response given by these models at stationary points was not estimated. Blanching at 70 °C for 25 min further tested the accuracy of the models for the quality parameters (Table 8), arriving at a compromise solution between stationary points for textural and rheological parameters and overall acceptability. Predicted values for the models were closer to experimental values for the fresh mashed potatoes than for the frozen/thawed-mashed potatoes. In any event it should be stressed that the predictive ability of the models developed for most of the parameters is poor, and therefore they should not be used for predictive purposes. In both fresh and frozen/thawed mashed potatoes, models fitted for complex viscosity (η^*) presented high R^2 , non-significant lack-of-fit tests and a small gap between experimental and predicted values; this may therefore be considered the most suitable parameter for representing the rheological behaviour of fresh and frozen/thawed mashed potato subjected to LTB prior to cooking.

Conclusions

LTB prior to cooking produced a lighter fresh or frozen/thawed mashed potato than cooking alone, but reduced differences in brightness between fresh and frozen/thawed mashed potato. Addition of starch to fresh mashed potato caused darkening of the samples and increased their moisture content, although differences were not significant after freezing and thawing. Dry matter contents were lower in the fresh than in their counterpart frozen/thawed mashed potatoes in both blanched and control samples. Results of the different instrumental parameters indicated that in both fresh and frozen/thawed-mashed potato, blanching at <65 °C produced a softening of the product with respect to the unblanched controls, while blanching at 65 °C for 30 min had the effect of thickening the mashed potatoes, which could be the result of PME enzyme activation rendering the cell binding less degradable. Scores for overall acceptability were higher in the frozen/thawed blanched mashed potatoes than in their fresh counterparts, highlighting the potential of blanching to improve the quality of mashed potatoes that are subjected to freezing and thawing. Stationary points for instrumental parameters showing maximum thickening had critical temperatures (approximately 67–69 °C) and times (approximately 26–30 min) in the ranges used for each independent variable for both fresh and frozen/thawed mashed potato. The results showed a very high correlation between structural reinforcement and overall acceptability in optimum experimental blanching conditions. For fresh and frozen/thawed mashed potato the panellists scored the samples blanched at 65 °C, 30-min significantly lower for overall acceptability than the unblanched controls, possibly because of excessive thickening. From our point of view, it would be a quality gain and a desirable goal to make mashed potatoes which, after freezing and thawing and even after a long-term in frozen storage, scored as well as fresh control for overall acceptability. It is clearly important to obtain information on the effects of blanching prior to cooking, whether applied alone or in combination with cryoprotectant treatments, in mashed potatoes frozen/thawed by different methods. This approach (LTB prior

Quality parameter	Temperature (°C)	Time (min)	Estimated response at stationary point	Nature of the optimum
Fresh mashed potatoes				
L^*/b^* ratio	60.187	11.204	–	–
Gumminess (N)	72.620	32.841	–	–
Average force (N)	67.300	29.299	0.303	Maximum
Complex viscosity, η^* (Pa s)	68.982	28.394	5124.844	Maximum
Overall acceptability	69.074	20.166	8.281	Maximum
Frozen/thawed mashed potatoes				
L^*/b^* ratio	68.002	27.069	7.805	Maximum
Cohesiveness	80.330	41.920	–	–
Loss modulus, G'' (Pa)	67.760	28.296	840.875	Maximum
Complex viscosity, η^* (Pa s)	67.934	26.125	4256.236	Maximum
Overall acceptability	21.386	22.490	–	–

Table 7 Stationary point and nature of the quality parameters at the design response surface

Table 8 Experimental values and values predicted by models at 70 °C and 25 min

Response variable	Experimental value	Predicted value	Residual percentage
Fresh mashed potatoes			
Average force (N)	0.297	0.289	+2.768
Complex viscosity, η^* (Pa s)	4899.564	4993.756	–1.886
Overall acceptability	8.360	8.155	+2.514
Frozen/thawed mashed potatoes			
L^*/b^* ratio	8.020	7.524	+6.592
Loss modulus, G'' (Pa)	848.903	824.207	+2.977
Complex viscosity, η^* (Pa s)	3958.751	4154.368	–4.709

to cooking) may have potential for designing mashed potatoes with specified colour and texture depending on their following treatment.

Acknowledgments

The authors wish to thank to the Ministerio de Educación y Ciencia for financial support (AGL2004-01780)

References

- Alvarez, M.D. & Canet, W. (1999a). Rheological properties of mashed potatoes made from dehydrated flakes: effect of ingredients and freezing. *European Food Research and Technology*, **209**, 335–342.
- Alvarez, M.D. & Canet, W. (1999b). Optimization of stepwise blanching of frozen-thawed potato tissues (cv. Monalisa). *European Food Research and Technology*, **210**, 102–108.
- Alvarez, M.D., Canet, W. & Tortosa, M.E. (1997). Effect of freezing rate and programmed freezing on rheological parameters and tissue structure of potato (cv. Monalisa). *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A*, **204**, 356–364.
- Alvarez, M.D., Morillo, M.J. & Canet, W. (1999). Optimisation of freezing process with pressure steaming of potato tissues (cv. Monalisa). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **79**, 1237–1248.
- Alvarez, M.D., Fernández, C. & Canet, W. (2004). Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. *European Food Research and Technology*, **218**, 544–553.
- Alvarez, M.D., Canet, W. & Fernández, C. (2005). Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **85**, 2327–2340.
- Anzaldúa-Morales, A., Bourne, M.C. & Shomer, I. (1992). Cultivar, specific-gravity and location in tuber affect puncture force of raw potatoes. *Journal of Food Science*, **57**, 1353–1356.
- Bartolome, L.G. & Hoff, J.E. (1972). Firming of potatoes: biochemical effect of preheating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **20**, 266–270.
- Brown, A.M. & Morales, J.A.W. (1970). Determination of blanching conditions for frozen parfried potatoes. *American Potato Journal*, **47**, 321–325.
- Canet, W. & Hill, M. (1987). A comparison of several blanching methods on the texture and ascorbic acid content of frozen potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, **22**, 273–277.
- Canet, W., Espinosa, J. & Ruiz Altisent, M. (1982). Effects of stepwise blanching on the texture of frozen potatoes measured by mechanical tests. *Refrigeration Science and Technology*, **4**, 284–289.
- Canet, W., Alvarez, M.D., Fernández, C. & Tortosa, M.E. (2005a). The effect of sample temperature on instrumental and sensory properties of mashed potato products.

- International Journal of Food Science and Technology*, **40**, 481–493.
- Canet, W., Alvarez, M.D. & Fernández, C. (2005b). Optimization of low-temperature blanching for retention of potato firmness: effect of previous storage on compression properties. *European Food Research and Technology*, **221**, 423–433.
- CIE. (1978). *Recommendations on Uniform Colour Spaces-Colour Difference Equations, Psychometric Colour Terms*. Supplement No. 2 to CIE Publication No. 15(E-1-3.1) 1971/(TC-1-3). Paris: CIE.
- Downey, G. (2002). Quality changes in frozen and thawed, cooked puréed vegetables containing hydrocolloids, gums and dairy powders. *International Journal of Food Science and Technology*, **37**, 869–877.
- Downey, G. (2003). Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed puréed cooked potatoes: some introductory studies. *International Journal of Food Science and Technology*, **38**, 857–868.
- Faulks, R.M. & Griffiths, N.M. (1983). Influence of variety, site and storage on the physical, sensory and compositional aspects of mashed potato. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **34**, 979–986.
- Gil, M.J. (1991). Estudio del efecto de la fricción, dimensión de las muestras y velocidades de deformación en ensayos de compresión uniaxial de alimentos sólidos. PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid: Madrid.
- Henika, R.G. (1982). Use of response surface methodology in sensory evaluation. *Food Technology*, **36**, 96.
- Kim, H.R. & Eliasson, A.-C. (1993). Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch paste during freeze-thaw treatments. II. Effect of molar substitution and cross-linking and thermal (DSC) properties. *Journal of Texture Studies*, **24**, 199–213.
- Moledina, K.H., Fedec, P., Hadziyev, D. & Ooraikul, B. (1978). Ultrastructural changes in potato during potato granule process as viewed by SEM. *Starch/Stärke*, **30**, 191–199.
- Myers, R.H. & Montgomery, D.C. (1995). *Response Surface Methodology*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Novais, A., Hanson, S.W. & Ryley, J. (1982). The texture of mashed potatoes in catering I. The background. The contribution of hedonic texture to overall preference. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **15**, 295–302.
- O'Leary, E., Gormley, T.R., Butler, F. & Shilton, N. (2000). The effect of freeze-chilling on the quality of ready-meal components. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **33**, 217–224.
- Pala, M. (1983). Stepwise blanching and its importance in freezing of vegetables. Refrigeration in the Service of Man. In: *Proceedings XVIth International Congress of Refrigeration*, Vol. 3, Paris, Pp. 631–638.
- Redmond, G.A., Butler, F. & Gormley, T.R. (2002). The effect of freezing conditions on the quality of freeze-chilled reconstituted mashed potato. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **35**, 201–204.
- Rico, R., Alvarez, M.D. & Canet, W. (1995). Sistema de adquisición y análisis de datos. *Eurofach Electrónica*, **18**, 60–65.
- Shomer, I., Rao, M.A., Bourne, M.C. & Levy, D. (1993). Impact of temperature and cellulose treatments on rheological behavior of potato tuber cell suspensions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **63**, 245–250.
- Sim, C.W., Muhammad, K., Yusof, S., Bakar, J. & Hashim, D.M. (2004). The optimization of conditions for the production of acid-hydrolysed winged bean and soybean proteins with reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD). *International Journal of Food Science and Technology*, **39**, 947–958.
- Smith, O. (1987). Transport and storage of potatoes. In: *Potato Processing* (edited by W.F. Talburt & O. Smith). Pp. 203–285. New York: Van Nostrand Reinhold.
- UNE 87025 (1996). *Manual de análisis sensorial. Tomo I – Alimentación*. Pp. 167–186. Madrid: Aenor.

CAPÍTULO III.1

Propiedades reológicas oscilatorias de purés de patata frescos y congelados/descongelados modificadas por diferentes crioprotectores

“Oscillatory rheological properties of fresh and frozen/thawed mashed potatoes as modified by different cryoprotectants”

En este estudio, se adicionan cinco hidrocoloides diferentes (pectina amidada de bajo metoxilo [ALM], pectina de alto metoxilo [HM], kappa e iota carragenatos [κ -C e i-C] y goma xantana [XG]), y dos proteínas lácteas (proteína de lactosuero [WP] y caseinato sódico [SC]), en cinco concentraciones distintas, a puré de patata natural fresco y congelado y descongelado, al objeto de investigar formas de rectificar los efectos ocasionados por los procesos de congelación/descongelación. Se observó, que cada hidrocoloide y proteína, en función de su concentración, afectaban las propiedades reológicas del puré de patata de modo diferente. Se determinó asimismo el color, exudado (DL), sólidos solubles totales (TSS), y la aceptabilidad total (OA) de los productos. Todos los sistemas evidenciaron un comportamiento reológico característico de gel débil, si bien las muestras frescas (F) exhibieron valores superiores del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G''), en comparación con sus homólogos congelados y descongelados (F/T). En cualquier caso, los efectos ocasionados por la adición de estos biopolímeros fueron altamente dependientes, tanto del tipo de ingrediente como de su concentración. Los purés de patata, frescos y procesados, y elaborados con proteína de lactosuero (WP), presentaban las propiedades viscoelásticas más elevadas, mientras que los productos elaborados con goma xantana (XG) tuvieron los valores inferiores de G' y G'' . Tras el procesado, la adición de los siguientes biopolímeros en estas concentraciones (3 y 5 g kg⁻¹ de pectinas ALM y HM; 3, 5 y 8 g kg⁻¹ de κ -C y 1,5 g kg⁻¹ de WP) tuvo el efecto de hacer más espeso el puré de patata, mejorando su estabilidad frente a los procesos de congelación/descongelación. Las muestras procesadas fueron más oscuras que las frescas, si bien este oscurecimiento no fue detectado por los panelistas. La adición de carragenatos (κ -C e i-C) afectó menos el color del producto que la adición del resto de los ingredientes. La pectina ALM, ambos carragenatos (κ -C e i-C), la XG y el SC, exhibieron capacidad de retención de agua, mientras que la pectina HM y la proteína WP no presentaban esta característica. El producto fresco y procesado adicionado con XG fue más blando que los controles elaborados sin la adición de crioprotectores, y las muestras elaboradas con 0,5 y 1,5 g kg⁻¹ de XG fueron consideradas más aceptables incluso que el control fresco recién elaborado, en virtud de la cremosidad percibida a raíz de su incorporación.

Oscillatory Rheological Properties of Fresh and Frozen/Thawed Mashed Potatoes as Modified by Different Cryoprotectants

María Dolores Álvarez · Cristina Fernández ·
Wenceslao Canet

Received: 2 November 2007 / Accepted: 28 December 2007
© Springer Science + Business Media, LLC 2008

Abstract Five different hydrocolloids (amidated low-methoxyl [ALM] and high-methoxyl [HM] pectins, kappa- and iota-carrageenans [κ -C and ι -C], and xanthan gum [XG]) and two dairy proteins (whey protein [WP] and sodium caseinate [SC]) were added at five different concentrations to fresh (F) and frozen/thawed (F/T) mashed potatoes to investigate ways of improving the effects of freezing and thawing. It was found that each hydrocolloid and protein, depending on the concentration, affected the viscoelastic properties of F and F/T mashed potatoes in a different way. Color, drip loss (DL), total soluble solid (TSS) content, and overall acceptability (OA) were also determined. All systems showed weak gel behavior, although the F samples exhibited higher values of G' and G'' as compared to F/T counterparts. However, the effects were highly dependent on the type and level of biopolymer added. F and F/T mashed potatoes with added WP presented higher values of G' and G'' , and values were lowest in both when XG was added. After freezing and thawing, the addition of ingredients (3 to 5 g kg⁻¹ ALM and HM, 3 to 8 g kg⁻¹ κ -C, and 1.5 g kg⁻¹ WP) had the effect of thickening the mash and thus improving freeze/thaw stability. Processed samples were darker than F samples, although this darkening was not detected by the panelists. Color was affected less by κ -C or ι -C than by the other ingredients added. ALM pectin, κ -C and ι -C, XG, and SC all exhibited water-holding capability, whereas HM and WP did not. The product yielded by XG was softer

than controls without added cryoprotectants in both F and F/T samples, but samples containing 0.5 and 1.5 g kg⁻¹ added XG were judged more acceptable than the F control because of the creamy mouth-feel it produced.

Keywords Viscoelastic properties · Mashed potatoes · Cryoprotectants · Freezing · Thawing · Texture

Introduction

Freezing and thawing of foods can have a detrimental effect on their sensory and water-holding properties as a result of physical disruption to cells or cell components or to changes in the structure of certain macromolecules (Downey 2003). Technological solutions adopted to minimize the effects of freezing include the use of rapid freezing methods. When authors examined the effects of freezing temperature (−80, −40, and −24 °C) and thawing mode (microwave or overnight at 4 °C) on quality parameters of mashed potatoes, the differences from freshly prepared product were less when the samples were frozen at −80 °C and thawed by microwaving (Alvarez et al. 2005). Another strategy to minimize damage arising from freezing and thawing is to incorporate compounds that interact with water and offer protection against the deleterious effects of thawing in particular, i.e., cryoprotectants (Sych et al. 1990), which have been reported to slow down the rate of ice crystal growth and alter crystal shapes (Bolliger et al. 2000). Hydrocolloids and proteins, the two kinds of biopolymer used by food technologists to control structure, texture, and stability (Dickinson 1998), both possess cryoprotectant properties (Downey 2003). In addition, hydrocolloids are known specifically for their water-holding characteristics and are used in starch-based products to influence the gelatini-

M. D. Álvarez (✉) · C. Fernández · W. Canet
Department of Plant Foods Science and Technology,
Instituto del Frío (CSIC),
José de Novais no. 10,
28040 Madrid, Spain
e-mail: mayoyes@if.csic.es

zation and rheological properties of starches. The addition of hydrocolloids (e.g., galactomannans and XG) increases the viscosity of starch pastes, influences the retrogradation rate, and most importantly, prevents the syneresis of starch (Chaisawang and Supphantharika 2006; Dolz et al. 2006; Mandala and Bayas 2004; Mandala et al. 2004). However, it is generally accepted that each hydrocolloid affects the pasting and rheological properties of starch in a different way (Chaisawang and Supphantharika 2006). There are many possible factors involved in this, the most important being the molecular structure of hydrocolloids and/or ionic charges of both starches and hydrocolloids (Chaisawang and Supphantharika 2005; Shi and BeMiller 2002).

Starch is widely used in the food industry as a thickening, stabilizing, and gelling agent (Mandala et al. 2004; Morikawa and Nishinari 2000), but uses of native starch are limited as pastes present problems including retrogradation, syneresis, and slow resistance to shear treatment (Korus et al. 2004). To improve the physical and chemical properties of these pastes, starches have been chemically modified, for example, by acid hydrolysis, oxidation, etherification, and cross-linking; in this connection, the authors have investigated the influence of the addition of modified cornstarch on the quality of frozen/thawed (F/T) mashed potatoes (Alvarez et al. 2007a). Oscillatory parameters showed that increasing starch concentration resulted in a softer product in which gel strength in quick-frozen and microwave-thawed product decreased in direct proportion to concentration.

Also low-methoxyl pectins are complex polysaccharides used as textural ingredients because of their thickening and gelling properties (Dobies et al. 2004). Pectins are classified as LMs when less than half of carboxyl groups from the galacturonic acid are esterified with methyl groups (Garnier et al. 1993). In a study of the gelation process by other authors for the case of aqueous LM pectin solution with added calcium chloride, the presence of the gel network was confirmed by the rheological properties (Dobies et al. 2004). All mechanical spectra exhibited a gel-like character, and the solid-like response was more evident at higher concentrations of calcium cations. The apparent viscosity of pectin in solutions increased by 20% and 39%, respectively, as the concentration increased from 2.3% to 2.5% and 2.7% (Marcotte et al. 2001). High-methoxyl pectin is preferred in acidic milk beverages as a stabilizer (Koksoy and Kilic 2004). Pectin molecules interact with casein through calcium ions and prevent their aggregation, sedimentation, and hence, serum separation by ionic and steric stabilization in acidic milk beverages. Pectin has also been used for textural stabilization in stirred yoghurt (Basak and Ramaswamy 1994; Ramaswamy and Basak 1992). Generally, pectin is characterized by its degree of methylation (DM) and, in some cases, also by its degree of

amidation (DA). In fact, the methoxyl groups can be converted to amide groups, which modify some properties of the pectin gels that are useful in certain applications (Racape et al. 1989).

For commercial dairy products, kappa-carrageenans (κ -C) and iota-carrageenans (ι -C) are generally considered to be the most suitable hydrocolloids because of their capacity to combine into double helices and their interactions with casein with which they form network structures (Tárrega et al. 2006). In turn, XG induces cooking and cooling stability in wheat flour and improves the freeze/thaw stability of starch-thickened frozen foods. Water-binding agents, including hydrocolloids such as XG and guar gum, offer an alternative for improving bread quality both in frozen storage and in thawing by microwave. Increased water-holding capacity is desirable in the microwave process to hinder rapid water loss and render the product less tough (Mandala 2005). Proteins are known specifically for their emulsifying and foaming properties (Dickinson 1998), and protein–polysaccharide interactions in food formulation (Norton and Frith 2001; Tavares et al. 2005) are now considered important to design products with desired structure, texture, and consumer acceptance. A lot of work has therefore been done on the gelation of polysaccharides in the presence of milk proteins, micellar caseins, and real milk systems. κ -C gelation has been found to be affected by casein fractions (Lundin and Hermansson 1998), micellar caseins (Drohan et al. 1997), and WPs (Ould Eleya and Turgeon 2000) where β -lactoglobulin is the major protein. κ -C gelling and melting in the presence of β -lactoglobulin and native and denatured soy protein isolates has been investigated by dynamic rheological techniques (Baeza et al. 2002).

Foods typically contain both kinds of biopolymers in the form of complex multicomponent mixtures, and so it is often difficult to disentangle the separate roles of the proteins and polysaccharides in terms of their functional properties (Dickinson 1998). Mashed potatoes as prepared in this study are themselves combined systems of native potato starch–denatured milk protein–water–salt plus the added biopolymer, and therefore, complex interactions can influence the properties of these mixtures. There are few published articles about the effects of hydrocolloids and dairy proteins on the consistency of mashed potatoes which have been frozen and directly thawed using microwave appliances (Alvarez et al. 2007a). Rheological characterization of polysaccharide systems entails viscosity and viscoelastic measurements. Recently, the effect of biopolymers addition on the steady shear and yield stress data of F and F/T mashed potatoes has been showed (Fernández et al. 2007). Optimum consistency and homogeneous texture for good mouth-feel are desired characteristics for F/T mashed potatoes.

The primary objective of the present study was to investigate the effects of seven biopolymers (hydrocolloids and proteins), at five different concentrations, on the oscillatory rheological properties, color, DL, TSS content, and sensory acceptability of F and F/T mashed potatoes for evaluating their potential applicability.

Material and Methods

Test Material

The potatoes used were fresh tubers (cv Kennebec) from Galicia, Spain cultivated in 2006 and having weights (g) within the confidence interval ($95.69 \leq \mu \leq 111.81$) and specific weights (g cm^{-3}) within the interval ($1.0721 \leq \mu \leq 1.0787$); $P \leq 0.01$. Raw material was stored in a chamber at 5 ± 1 °C and 85% relative humidity throughout the experiment (Smith 1987).

Preparation of Mashed Potatoes

Tubers were manually washed, peeled, and diced. Mashed potatoes were prepared in 650-g batches from 607.7 g kg^{-1} of potatoes, 230.8 g kg^{-1} of semiskimmed in-bottle sterilized milk (fat content, 15.5 g kg^{-1}), 153.8 g kg^{-1} of water, and 7.7 g kg^{-1} of salt (NaCl) using a Thermomix TM 21 apparatus (Vorwerk España, M.S.L., S. C., Madrid, Spain). Cryoprotectants (hydrocolloids or proteins) were added at this point; the appropriate amount of each ingredient was added to 384.6 g kg^{-1} of water and milk in the form of a dry powder and diluted by blending under slight heating (60 °C) and magnetic stirring for different times until dilution was complete. All the ingredients were then cooked for 20 min at 100 °C (blade speed, 100 rpm), and the amount of liquid evaporated was determined by weighing the ingredients before and after boiling. The evaporated liquid was then replaced by an equal weight of boiling water, and the ingredients were again cooked at 100 °C for 5 min. The mash was immediately ground for 40 s (blade speed, 2,000 rpm) and homogenized through a stainless steel sieve (diameter, 1.5 mm). The final pH of the F mashed potatoes without added cryoprotectants was 6.3 and was not modified by freezing and thawing processes. After preparation, half of each F mashed potato sample was immediately analyzed and the other half was packed in 300×200 mm² rectangular polyethylene plastic bags, sealed under light vacuum (-0.05 MPa) on a Multivac packing machine (Sepp Hagenmüller KG, Wolfertschwenden, Germany), and frozen and thawed according to the procedures indicated below.

Cryoprotectants

Amidated low-methoxyl (ALM) pectin (GENU pectin type LM-104 A; pectin was methylated to a degree of 27%, and in addition, a further 20% of the residues was amidated (DA=20%)), high-methoxyl (HM) pectin (GENU pectin 150 USA-SAG type A medium rapid set; pectin was methylated to a degree of 68%), κ -C (GENULACTA carrageenan type LP-60), ι -C (ι -C) (GENUGEL carrageenan type CJ), XG (Keltrol F [E]), and microparticulated WP concentrate (53% protein, SIMPLESSE 100 [E]) were donated by Premium Ingredients, S.L. (Girona, Spain), whereas sodium caseinate (SC) EM-6 was supplied by Manuel Riesgo, S.A. (Madrid, Spain). Range-finding experiments were performed at the outset of this work to ascertain the maximum acceptable amount of each biopolymer that could be added to the mashed potato on the basis of flavor, viscosity, and color. The following acceptable levels of biopolymers were established: ALM and HM pectins and κ -C and ι -C carrageenans were added at 0.0 (nonadded), 1.5, 3, 5, and 8 g kg^{-1} ; XG was added at 0.0 (nonadded), 0.5, 1.5, 2.5, and 5 g kg^{-1} ; WP was added at 0.0 (nonadded), 1.5, 5, 15, and 25 g kg^{-1} ; and SC was added at 0.0 (nonadded), 2.5, 5, 7.5, and 10 g kg^{-1} . Table 1 shows cryoprotectant concentrations of the F and F/T mashed potatoes tested, together with the notations used to refer to each of the samples.

Freezing and Thawing Procedures

Mashed potatoes were frozen by forced convection with liquid nitrogen vapor in an Instron programmable chamber (model 3119-05, $-70/+250$ °C) at -60 °C until their thermal centers reached -24 °C (freezing rate, 1 ± 0.10 °C min^{-1}). Air and product temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; -200 to $+1,000$ °C) using the MMS3000™ Multi Measurement System™ (Mod. T4, Commtest Instruments, Christchurch, New Zealand). After freezing, the samples were placed in a domestic freezer for storage at -24 °C and left there for at least 1 month before thawing. For the microwave thawing, frozen mashed potato samples were unpacked and then thawed in a Samsung M1712N microwave oven (Samsung Electronics S.A., Madrid, Spain). Samples were irradiated for a total of 20 min with output power ratings of 600 W. Samples were first irradiated for 15 min, and then removed from the microwave and stirred manually and gently with a spoon for 1 min to achieve a uniform temperature distribution. Next, the samples were irradiated for an additional 5 min under the same conditions. After thawing, the temperature reached at the product thermal center was measured in all cases ($+50 \pm 5$ °C) (Alvarez et al. 2005).

Table 1 Notation system for F and F/T mashed potatoes and cryoprotectant contents

System notation	Description and cryoprotectant content (g kg ⁻¹)
F	F mashed potatoes without added biopolymers
F/T	F/T mashed potatoes without added biopolymers
F-ALM1.5, F-ALM3, F-ALM5, and F-ALM8	F mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added ALM pectin
F/T-ALM1.5, F/T-ALM3, F/T-ALM5, and F/T-ALM8	F/T mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added ALM pectin
F-HM1.5, F-HM3, F-HM5, and F-HM8	F mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added HM pectin
F/T-HM1.5, F/T-HM3, F/T-HM5, and F/T-HM8	F/T mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added HM pectin
F- κ -C1.5, F- κ -C3, F- κ -C5, and F- κ -C8	F mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added κ -C
F/T- κ -C1.5, F/T- κ -C3, F/T- κ -C5, and F/T- κ -C8	F/T mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added κ -C
F- ι -C1.5, F- ι -C3, F- ι -C5, and F- ι -C8	F mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added ι -C
F/T- ι -C1.5, F/T- ι -C3, F/T- ι -C5, and F/T- ι -C8	F/T mashed potatoes with 1.5, 3, 5, and 8 g kg ⁻¹ added ι -C
F-XG0.5, F-XG1.5, F-XG2.5, and F-XG5	F mashed potatoes with 0.5, 1.5, 2.5, and 5 g kg ⁻¹ added XG
F/T-XG0.5, F/T-XG1.5, F/T-XG2.5, and F/T-XG5	F/T mashed potatoes with 0.5, 1.5, 2.5, and 5 g kg ⁻¹ added XG
F-WP1.5, F-WP5, F-WP15, and F-WP25	F mashed potatoes with 1.5, 5, 15, and 25 g kg ⁻¹ added WP
F/T-WP1.5, F/T-WP5, F/T-WP15, and F/T-WP25	F/T mashed potatoes with 1.5, 5, 15, and 25 g kg ⁻¹ added WP
F-SC2.5, F-SC5, F-SC7.5, and F-SC10	F mashed potatoes with 2.5, 5, 7.5, and 10 g kg ⁻¹ added SC
F/T-SC2.5, F/T-SC5, F/T-SC7.5, and F/T-SC10	F/T mashed potatoes with 2.5, 5, 7.5, and 10 g kg ⁻¹ added SC

Heating of Samples

All the F and F/T samples were brought up to 55 °C by placing them in the Hetofrig CB60VS water bath (Heto Lab Equipment A/S, Birkerød, Denmark) where again water and product temperatures were monitored by T-type thermocouples using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for the automation of the thermal process control (Rico et al. 1995). Sample testing temperature was 55 °C, as previous studies showed that this is the preferred temperature for consumption of mashed potato (Alvarez et al. 2005).

Oscillatory Rheological Measurements

Small amplitude oscillatory shear experiments (SAOS) were carried out with a controlled stress rheometer (Bohlin CVR 50, Bohlin Instruments, Gloucestershire, UK) at 55 °C with smooth plates (40 mm diameter and 2 mm gap) and a solvent trap to prevent water evaporation. Samples were allowed to relax for 5 min before conducting rheological measurements such as equilibration time after loading the sample on the sensor system. Temperature control was carried out with a Peltier Plate system (−40 to +180 °C; Bohlin Instruments, Gloucestershire, UK). Dynamic rheological tests were performed under the following conditions: (1) linear viscoelastic domain determined for each sample from stress sweeps at 1 rad s⁻¹, and (2) three frequency sweeps over the range 0.1–100 rad s⁻¹ at very low strains mostly below 10⁻³. A new sample was used each time for rheological measurements, which are therefore average values of four determinations. The Bohlin software was used to calculate the storage modulus (G'), loss modulus (G''), and the ratio of G'' to G'

represented by the resulting tangent of phase angle (δ), giving a relative measurement of the energy lost versus energy stored in the cyclic deformation (Ahmed and Ramaswamy 2006).

Measurement of Color

Instrumental measurement of the color of the mashed potatoes in the pots was carried out with a HunterLab model D25 (Reston, VA, USA) color difference meter fitted with a 5-cm diameter aperture, and the results were expressed in accordance with the CIELAB system with reference to illuminant D65 and a visual angle of 10°. The parameters determined were L^* ($L^*=0$ [black] and $L^*=100$ [white]), a^* ($-a^*$ =greenness and $+a^*$ =redness), b^* ($-b^*$ =blueness and $+b^*$ =yellowness), recommended by the International Commission on Illumination (CIE 1978). Color was expressed as L^*/b^* , i.e., the white/yellow ratio (O'Leary et al. 2000). Measurements were performed in quadruplicate and the results averaged.

Drip Loss

Drip loss (DL) was measured by centrifugal force. The centrifuge tubes containing the sample (approximately 10 g of mashed potatoes) was centrifuged at 6,000 rpm (15,000× g) for 30 min in a Sorvall®, RC-5B apparatus. DL was expressed as the percentage of liquid separated per total weight of sample in the centrifuge tube (Eliasson and Kim 1992). Measurements were performed in quadruplicate and the results averaged.

Total Soluble Solids Content

Total soluble solids (TSS) content g/100 g (w/w) as measured by the refractive index was determined with an

Atago (Itabashi-ku, Tokyo, Japan) dbx-30 refractometer. Measurements were performed in quadruplicate and the results averaged.

Sensory Analysis

Sensory evaluation was conducted by a four-member panel with specific training in potato purees for 6 years (Alvarez et al. 2005, 2007a; Canet et al. 2005; Fernández et al. 2007). Each sample was tested twice and average scores calculated, so that each sample was tested eight times in all. F and F/T mashed potatoes were subjected to an overall acceptability (OA) test based on all sensory attributes (texture, color, taste) on a nine-point hedonic scale including a section in which the judges can give their comments. The hedonic scale is used to quantify the degree of product acceptability. The hedonic nature of the test was stressed by asking the panelists to base their scores entirely on their liking of the product, and also by presenting a mixed descriptive scale, bipolar of nine points where each point is given a number and an explicative description indicating the degree of sensation intensity acceptability or rejection caused by the mashed potatoes. The descriptive terms for the nine categories used were: (9=like extremely, 8=like very much, 7=like moderately, 6=like slightly, 5=neither like nor dislike, 4=dislike slightly, 3=dislike moderately, 2=dislike very much, and 1=dislike extremely).

Daily, for 120 days at a fixed time (1 P.M.), panelists were given sequentially two samples (about 20 g each). FC or F/T C were used for reference together with the sample every time. All the samples were served at about 55 °C on Petri dishes. This sample temperature was reached and kept constant by placing the product in the Hetofrig CB60VS water bath before testing. Panelists sat in separate taste panel booths lit by tungsten filament lights and were provided with glasses of water. To reduce fatigue and sample cooling, a rest period of 5 min was taken after scoring each sample.

Statistical Analysis

For the analysis of the effect of cryoprotectant concentration and freezing and thawing processes on viscoelastic properties, L^*/b^* ratio, DL, TSS, and OA of the mashed potatoes, results were subjected to multifactor analysis of variance (two-way ANOVA) and to one-way analysis of variance (one-way ANOVA) using STATGRAPHICS (version 5.0, STSC, Rockville, MD, USA) on 10 hydrocolloid or protein concentrations (for both F and F/T mashed potatoes) by 2 replicates with 19 degrees of freedom. Where significant differences were present, individual combinations were compared using the least significant difference test (99%). F and F/T mashed potatoes without added cryoprotectant were used as controls.

Results and Discussion

Rheological Behavior of F and F/T Mashed Potatoes

The experimental values of the mechanical spectra for all the systems studied at the lowest concentrations used, all in the region of linear behavior, are shown in Fig. 1. The patterns of mechanical spectra for other increasing concentrations were similar. In F and F/T samples without and with added cryoprotectants, the behavior was predominantly more elastic with G' greater than G'' throughout the ω interval studied, and therefore, the samples either F or F/T were not true gels but presented a structure somewhere between a concentrated biopolymer and a true gel (Dolz et al. 2006). They could, therefore, be characterized as weak gels, a behavior pattern that is typical of F and F/T mashed potatoes (Alvarez and Canet 1999; Alvarez et al. 2007b), and likewise of tomato, cornstarch paste and sweet potato puree (Ahmed and Ramaswamy 2006; Rao and Cooley 1992; Hirashima et al. 2004). However, the viscoelastic properties of F and F/T products differed significantly (Fig. 1). All the F samples without and with added cryoprotectants exhibited greater elasticity and viscosity than their F/T counterparts, which is consistent with other findings (Alvarez et al. 2005; Alvarez et al. 2007a). The maximum rheological parameters measured corresponded to F samples containing 1.5 g kg⁻¹ WP protein, whereas the minimum G' and G'' values corresponded to the samples containing 0.5 g kg⁻¹ XG in both F and F/T mashed potatoes. In the F/T mashed potatoes, also the magnitude of G' and G'' was evidently smallest in mashed potato with added XG. Note that the type of biopolymer added to the F and F/T samples does not significantly alter the system's structure but only its consistency. $\tan \delta$ was greater in F/T mashed potatoes, indicating higher viscous nature and suggesting that the freezing process modifies the viscoelastic behavior of the mashed potato.

Effect of Cryoprotectant Addition and Freezing and Thawing Processes on Oscillatory Rheological Properties

Table 2 shows the means and standard deviations (SD) of oscillatory rheological properties associated with cryoprotectants in the concentration ranges used. The results of the multiple range tests for one-way ANOVA on oscillatory parameters are also included. In general terms, either cryoprotectant concentration or processing significantly affected ($P \leq 0.01$) elastic and viscous properties (G' and G'' , respectively) measured in the mashed potatoes with added κ -C, ι -C, and XG gums and dairy proteins, and the interaction between effects was also significant. Therefore, the effect of concentration on the storage and loss moduli

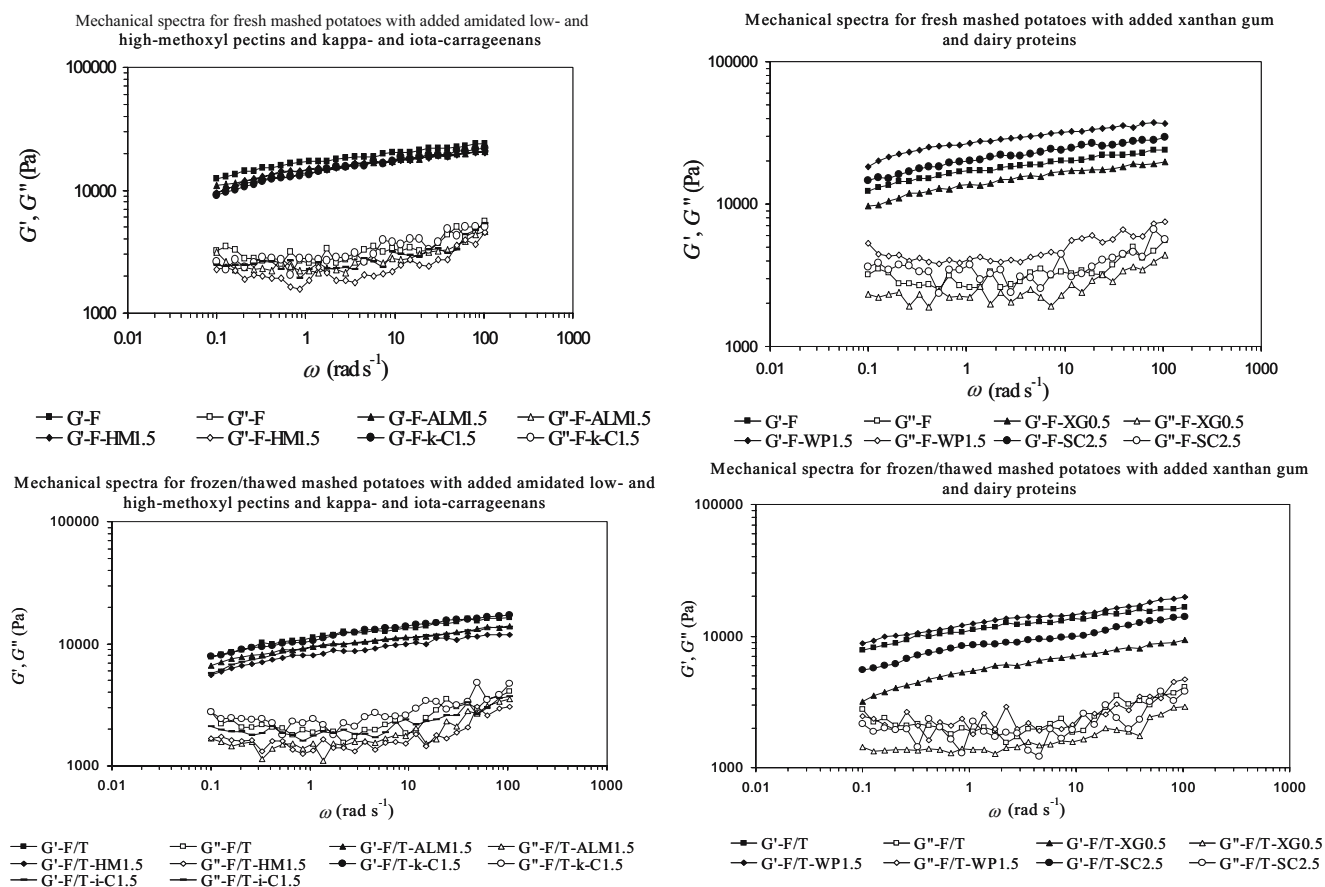


Fig. 1 Mechanical spectra for F and F/T mashed potatoes with different cryoprotectants added at the lowest concentration used. Identification of system notation in Table 1

varied depending on processing in the samples added with these biopolymers. In the case of ALM and HM pectins, concentration, processing, and interaction also produced a significant effect on elasticity (G'). However, the effect of concentration and interaction were not significant in the case of viscosity (G'') for mashed potatoes with added ALM pectin. Both concentration and processing significantly ($P \leq 0.01$) affected the sample viscosity of samples with added HM pectin, whereas the effect of interaction on G'' was not significant. In the case of ALM and HM pectins, concentration and interaction did not produce a significant effect on $\tan \delta$. On the contrary, in mashed potatoes with either of the carrageenans added, only concentration significantly affected this oscillatory property. In the case of XG and WP, concentration and processing also produced a significant effect on $\tan \delta$, whereas interaction had a nonsignificant effect on this property. Finally, neither SC concentration nor processing significantly affected $\tan \delta$ in mashed potatoes with added SC.

In F mashed potatoes, adding 1.5–8 g kg⁻¹ ALM pectin reduced G' , i.e., it weakened the gel structure of the mashed potatoes. Increasing the ALM concentration decreased the elasticity of F samples, although the differences between the G' values of F samples with added ALM were nonsignificant (Table 2). On the other hand, F/T samples

were significantly ($p \leq 0.01$) less elastic than F samples. In the F/T products, adding 5 g kg⁻¹ ALM pectin (F/T-ALM5) had the effect of slightly thickening the mash, although differences between the F/T samples with added ALM and F/T control were not significant. The minimum G' measured corresponded to the lowest level of ALM pectin (1.5 g kg⁻¹). This effect is related to the strength of the gel network (at higher concentrations of ALM, the amount of junction zone increases). Also, processing significantly ($p \leq 0.01$) reduced viscosity, so that G'' was lower than in the F control, whereas ALM concentration did not significantly affect the G'' values. Oscillatory properties indicated that the addition of ALM pectins to F mashed potatoes produced neither thickening nor gelling properties, whereas only in sample F/T-ALM5 there was incipient thickening, indicating improved freeze/thaw stability. A previous study also showed a lack of effect on the flow parameters related to the lowest level of ALM pectin (1.5 g kg⁻¹) (Fernández et al. 2007). ALM pectins form gels in the presence of divalent cations (mainly Ca²⁺) through associations between sequences of charged groups belonging to two different chains (egg-box binding) (Gilsenan et al. 2000). Dobies et al. (2004) studied the gelation process in an aqueous LM pectin solution in the presence of divalent cations from calcium

Table 2 Effects of cryoprotectant concentration and freezing and thawing processes on the oscillatory rheological properties of mashed potatoes

System notation	Storage modulus, G' (Pa)	Loss modulus, G'' (Pa)	Tan δ (—)
F	16,780.00a (611.96)	2,369.25a (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50c, d (406.29)	1,704.75b, c (171.53)	0.16a (0.01)
F-ALM1.5	14,087.50b (520.79)	2,124.00a, b (161.16)	0.15a (0.01)
F-ALM3	13,487.50b (1,038.25)	1,879.25a–c (241.57)	0.14a (0.02)
F-ALM5	13,310.00b (521.51)	1,854.50a–c (207.19)	0.14a (0.01)
F-ALM8	12,742.50b (595.67)	2,074.25a, b (109.44)	0.16a (0.00)
F/T-ALM1.5	9,212.75d (151.62)	1,449.00c (58.22)	0.16a (0.00)
F/T-ALM3	10,324.50c, d (380.89)	1,846.00b, c (448.59)	0.18a (0.04)
F/T-ALM5	11,250.00c (560.09)	1,869.75b, c (280.24)	0.17a (0.02)
F/T-ALM8	10,246.25c, d (1,155.29)	1,728.00a–c (273.26)	0.17a (0.02)
F	16,780.00b (611.96)	2,369.25b, c (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50e (406.29)	1,704.75d, e (171.53)	0.16a (0.01)
F-HM1.5	15,412.50c (477.36)	2,085.75c, d (362.81)	0.14a (0.02)
F-HM3	17,937.50a (563.89)	2,793.75a, b (224.60)	0.16a (0.02)
F-HM5	17,485.00a, b (264.43)	2,935.50a (192.25)	0.17a (0.01)
F-HM8	12,662.50d (222.86)	1,850.00d, e (289.11)	0.15a (0.02)
F/T-HM1.5	8,098.75f (183.40)	1,387.00e (78.91)	0.17a (0.01)
F/T-HM3	10,474.25e (366.23)	1,738.00d, e (119.56)	0.17a (0.01)
F/T-HM5	10,602.50e (329.23)	1,868.00c–e (322.98)	0.18a (0.04)
F/T-HM8	8,808.25f (310.84)	1,558.50e (209.86)	0.18a (0.03)
F	16,780.00a (611.96)	2,369.25b, c (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50f (406.29)	1,704.75a (171.53)	0.16a (0.01)
F-k-C1.5	13,587.50d (237.53)	2,796.00c–f (375.72)	0.21b (0.03)
F-k-C3	13,315.00d, e (122.98)	2,950.00d–f (349.78)	0.22b (0.03)
F-k-C5	15,365.00b (209.34)	3,272.00f (30.95)	0.21b (0.00)
F-k-C8	12,730.00e (164.77)	2,834.00c–f (127.18)	0.21b (0.01)
F/T-k-C1.5	10,357.50f (151.06)	2,222.75b (169.25)	0.21b (0.02)
F/T-k-C3	13,120.00d, e (79.69)	2,625.75b–d (150.54)	0.20b (0.01)
F/T-k-C5	12,812.50d, e (205.59)	2,745.25c–e (249.82)	0.21b (0.02)
F/T-k-C8	14,395.00c (244.80)	3,200.50e, f (189.05)	0.22b (0.01)
F	16,780.00a (611.96)	2,369.25a (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50c (406.29)	1,704.75b, c (171.53)	0.16a, b (0.01)
F-l-C1.5	13,310.00b (280.98)	2,700.75a (376.31)	0.20c (0.03)
F-l-C3	9,664.50d (235.48)	1,840.75b (140.19)	0.19b, c (0.02)
F-l-C5	8,284.00e, f (343.91)	1,597.75b, c (120.86)	0.19b, c (0.01)
F-l-C8	7,610.75f (214.68)	1,545.25b, c (138.41)	0.20c (0.01)
F/T-l-C1.5	9,742.00d (546.85)	1,887.75b (151.37)	0.19b, c (0.01)
F/T-l-C3	8,474.75e (288.13)	1,750.25b (110.21)	0.21c (0.01)
F/T-l-C5	8,062.50e, f (116.10)	1,740.25b (122.15)	0.22c (0.01)
F/T-l-C8	6,756.75g (105.71)	1,331.50c (77.38)	0.20c (0.01)
F	16,780.00a (611.96)	2,369.25a (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50c (406.29)	1,704.75c, d (171.53)	0.16a (0.01)
F-XG0.5	14,370.00b (393.13)	2,195.25a, b (221.48)	0.15a (0.02)
F-XG1.5	10,501.25c (325.62)	2,018.75b, c (69.04)	0.19a, b (0.01)
F-XG2.5	7,982.25d (200.43)	2,008.25b, c (50.21)	0.25c (0.01)
F-XG5	5,088.50f (237.62)	1,239.75e (112.13)	0.24b, c (0.03)
F/T-XG0.5	6,177.75e (308.23)	1,319.25e (267.71)	0.22b, c (0.05)
F/T-XG1.5	5,740.25e, f (231.22)	1,378.50d, e (130.78)	0.24b, c (0.02)
F/T-XG2.5	5,579.00e, f (64.36)	1,365.25e (75.10)	0.24b, c (0.01)
F/T-XG5	5,417.75f (47.81)	1,376.25d, e (104.49)	0.25c (0.02)
F	16,780.00a (611.96)	2,369.25c, d (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50e (406.29)	1,704.75e, f (171.53)	0.16a, b (0.01)
F-WP1.5	24,732.50b (1,473.88)	4,241.75a (164.89)	0.17a, b (0.02)
F-WP5	19,905.00c (423.47)	2,980.00b (325.69)	0.15a, b (0.02)
F-WP15	15,742.50a (559.17)	2,721.00b, c (470.33)	0.17a, b (0.02)
F-WP25	12,537.50d (537.33)	1,809.00e (289.87)	0.14a (0.02)

Table 2 (continued)

System notation	Storage modulus, G' (Pa)	Loss modulus, G'' (Pa)	Tan δ (–)
F/T-WP1.5	12,342.50d (177.39)	2,043.25d, e (156.56)	0.17a, b (0.01)
F/T-WP5	10,449.50e (629.48)	1,864.50d, e (155.08)	0.18a, b (0.01)
F/T-WP15	9,437.50e (375.42)	1,568.25e, f (112.30)	0.17a, b (0.01)
F/T-WP25	7,781.50f (397.85)	1,234.50f (124.26)	0.16b (0.02)
F	16,780.00b (611.96)	2,369.25c (136.52)	0.14a (0.01)
F/T	10,612.50d (406.29)	1,704.75d–f (171.53)	0.16a, b (0.01)
F-SC2.5	19,895.00a (240.05)	3,811.75a (397.39)	0.19b (0.02)
F-SC5	16,455.00b (260.53)	2,868.50b (333.22)	0.17a, b (0.02)
F-SC7.5	13,615.00c (150.58)	2,192.50c, d (271.44)	0.16a, b (0.02)
F-SC10	10,631.75d (401.80)	1,940.75c–e (196.26)	0.18b (0.02)
F/T-SC2.5	8,485.25e (54.09)	1,857.25d–f (224.63)	0.22c (0.03)
F/T-SC5	7,840.25e, f (150.33)	1,539.00e–g (41.29)	0.20b, c (0.01)
F/T-SC7.5	7,131.50f (277.79)	1,385.50f, g (57.09)	0.19b, c (0.01)
F/T-SC10	5,737.75g (415.58)	1,123.00g (70.51)	0.20b, c (0.01)

Different letters in the same column for each cryoprotectant selected indicate significant differences, $P < 0.01$. Values are given as the mean values of eight determinations; values inside the parenthesis are 1 SD.

chloride and confirmed the presence of a gel network through rheological measurements; they found that the solid-like response was more evident at higher concentrations of Ca^{2+} . However, on an industrial scale, real food formulations will usually involve the addition of other ingredients. As mentioned above, mashed potatoes include potato starch (containing negatively charged phosphate groups), salt (NaCl), water, and semiskimmed in-bottle sterilized milk. The lack of effect on the oscillatory rheological properties associated with ALM pectin could be ascribed to that potato starch and ALM pectin may compete for added salt, available water, and calcium. A large proportion of ions could be trapped by the potato starch, so that more ions or higher levels of ALM pectin need to be added to the system than would be required for the gelation of the hydrocolloid in an aqueous system.

In the F/T mashed potatoes, adding 1.5–8 g kg^{-1} HM pectin decreased elasticity and viscosity compared with their fresh counterparts. In both F and F/T mashed potatoes, G' and G'' exhibited an unusual behavior in the concentration range studied: elasticity and viscosity were lower than in the controls at the lowest and highest concentrations, and magnitudes of G' and G'' were higher at intermediate concentration—i.e., the mashed potatoes were thicker. Oscillatory measurements showed that F mashed potatoes with 3 and 5 g kg^{-1} HM pectin added (F-HM3 and F-HM5 samples) did exhibit thickening and gelling properties, although the differences between their F/T counterparts and F/T control were not significant.

The method most commonly used to study the viscoelastic property of foods is oscillatory viscometry, which provides more details about the rheological behavior of foods than conventional rheometric parameters such as the flow behavior index or consistency coefficient (Ahmed and

Ramaswamy 2006). In this study, oscillatory measurements indicated that the addition of both ALM and HM pectins to mashed potatoes at concentrations ranging between 3 and 5 g kg^{-1} could potentially prevent the softening caused by freezing and thawing and improve freeze/thaw stability. However, adding higher levels of ALM and HM pectins (3–8 g kg^{-1}) increased the viscosity measurements of F/T mashed potatoes compared to their fresh counterparts (Fernández et al. 2007), evidencing that much stronger structures are obtained when mashed potatoes with added pectins are frozen and thawed. Therefore, steady shear and yield stress data would appear to be more suitable properties to detect texturizer effects as a consequence of pectins addition and processing on the rheology of mashed potatoes.

In F mashed potatoes, G'' increased by adding 3 and 5 g kg^{-1} κ -C, reaching the highest values by adding 5 g kg^{-1} κ -C. In F/T samples, there was no significant difference in G' for κ -C at 1.5 g kg^{-1} compared with the F/T control. However, adding higher levels of κ -C (3–8 g kg^{-1}) increased the G' and G'' of mashed potatoes. Higher values on these parameters were detected when 8 g kg^{-1} κ -C was added compared with the F/T control. Samples with added κ -C had significantly higher tan δ values than either control, indicating that the viscous component was larger. Tecante and Doublier (1999) demonstrated that G' depends strongly on the κ -C concentration in mixtures with amylase; therefore, the increase in the structural strength of F/T samples with added κ -C could be ascribed to interactions between the anionic sulfated polysaccharide and the denatured milk proteins present in the mashed potatoes. A stronger synergistic effect was observed in κ -C/denatured soy protein systems associated with greater incompatibility because of thermal denaturation of the protein (Baeza et al. 2002). Greater synergistic effects have

also been observed with thermally denatured WP isolates on 5 g l⁻¹ κ -C gels (Mleko et al. 1997). The fact that protein denaturation enhanced the synergistic effect of the gelling behavior of κ -C could reflect both an increase in thermodynamic incompatibility because of the excluded volume effect and the formation of an electrostatic complex as more charged groups on the surfaces of the biopolymers became exposed. Protein denaturation enhances the synergistic effect of the gelling behavior of κ -C, possibly because of an increase in thermodynamic incompatibility because of the excluded volume effect, coupled with the formation of an electrostatic complex as more charged groups on the surfaces of the biopolymers become exposed.

In turn, magnitudes of G' were greater in F than in F/T samples and decreased with increasing ι -C concentration. Magnitudes of G'' decreased significantly with increasing ι -C concentration in F samples, whereas in frozen product there was a nonsignificant difference between the viscosity of the control and that of the sample with added carrageenan. Values of $\tan \delta$ were significantly equal for all the samples with added ι -C but significantly higher than in the controls, indicating that the addition of ι -C increased the contribution of the viscous component and reduced the rigidity of the gel. This finding may have been because of the presence of potato starch in the system, possibly because potato starch contains a relatively high percentage of long-branch chains (degree of polymerization 13–24) in amylopectin. The presence of ι -C in solutions of common cornstarch, high amylase starch and waxy cornstarch is reported to make thermoreversible gels softer, suggesting that the percentage of branching (amylopectin) could influence the interaction or solubilization of both polysaccharides (Faria-Tischer et al. 2006). Because of the structural characteristics of the starches, such as the proportions of amylase/amylopectin, carrageenan interacts better with a starch that has a more linear structure, originating more expanded chains. The differences found in the viscoelastic properties of κ -C and ι -C gels reflect the differences in their structures: ι -C gels consist of double helices with little or no aggregation, which renders flexible and soft gels (Faria-Tischer et al. 2006). In contrast, κ -C gels consist of aggregated helices whose molecules do not gel without aggregation, the κ gel being relatively brittle and hard (Stanley 1990).

It has been stated that the addition of salt (both concentration and type) exerts a considerable influence on the gelation of carrageenans (DeFreitas et al. 1997). Therefore, the difference in the effect caused by both κ -C and ι -C on the viscoelastic properties of the mashed potatoes could be because of the presence of salt in the systems. In many food formulations, starch and hydrocolloids are used with other ingredients, e.g., salts, as in the case of the mashed potatoes presented in this study, which

contained potato starch and Na⁺ from NaCl salt. Montero and Pérez-Mateos (2002) found that NaCl altered the breaking strength in gels made with ι -C and the yellowness (b^*) value in gels made with κ -C. ι -C has no specific ion binding sites for monovalent ions, and bonds, therefore, arise only from electrostatic interactions (Piculles 1991). However, in the case of the κ -C, alkaline ions bind to the helix of the hydrocolloid, thus partially neutralizing the sulfate groups. This causes the aggregation of the double helices, increasing gel rigidity as in the case of the mashed potatoes with added κ -C. Shand et al. (1994) noted that the strongest effects of κ -C on structured beef roll texture occurred at salts levels of around 1%. Results of oscillatory measurements indicate that the addition of κ -C to the mashed potatoes at concentrations ranging between 3 and 8 g kg⁻¹ can potentially prevent the softening caused by freezing and thawing processes, thus improving the freeze/thaw stability.

Magnitudes of G' and G'' were greater in F than in F/T samples. In F and F/T mashed potatoes, when 0.5–5 g kg⁻¹ XG was added, a significant decrease on G' was observed. Adding 0.5 g kg⁻¹ XG did not significantly decrease the viscosity in F samples. However, G'' decreased by adding higher levels of XG, until it reached the lowest values by adding 5 g kg⁻¹ XG. In F/T mashed potatoes, viscosity significantly decreased by using 0.5–5 g kg⁻¹ XG, although differences between samples were not significant. Adding 2.5 and 5 g kg⁻¹ XG also significantly increased loss tangent in F samples compared with the F control, whereas when 0.5–5 g kg⁻¹ XG was added a significant increase on $\tan \delta$ was detected. Therefore, the addition of XG to the F sample reduced both moduli and significantly increased the loss tangent, i.e., had the effect of softening the mashed potatoes. Also, Downey (2002) found that between several hydrocolloids added to potato purée, XG produced the greatest reduction in maximum resistance after freezing and thawing. Recently, Chaisawang and Supphantharika (2006) investigated effects of guar gum (nonionic gum) and XG (negatively charged gum) on the pasting and rheological properties of native tapioca starch (nonionic starch) and anionic tapioca starch (negatively charged starch). The addition of XG resulted in a significant reduction of peak, breakdown, setback, and final viscosities of the anionic starch. The repelling forces between the negatively charged phosphate groups on the anionic tapioca starch granules and the negative charges on the XG molecules could be the cause. This hypothesis was proven in detail by Shi and BeMiller (2002) who concluded that retardation of granule destruction and leaching of amylase seem to be the cause of the reduction in peak viscosity when negatively charged starches are heated in solutions of anionic gums. SEM showed that in the case of the anionic starch, XG did not wrap the starch granules, but folded by itself in the gel

matrix (Chaisawang and Supphantharika, 2006). However, the addition of XG to anionic starch resulted in a decrease in $\tan \delta$ values of the starch pastes, which exhibited a seemingly more solid-like behavior than the controls. From the rheological study, the starch–gum pastes presented a more solid-like behavior than the starch-only pastes, indicating that the gums can reinforce a three-dimensional network structure in pastes.

Mashed potatoes are systems containing potato starch, and so one might expect rheological behavior with added XG to be similar to that found by Chaisawang and Supphantharika (2006) with a mixture of XG and anionic tapioca starch. However, our results for oscillatory rheological analysis did not match other reports on different starch pastes well. Probably, the presence of NaCl in the mashed potatoes influenced the rheological behavior of the potato starch–XG mixture. The effect of NaCl on corn-starch and XG combinations was studied (Sudhakar et al. 1995). Salts are known to regulate the swelling of starches, although their effects on starch swelling in the presence of hydrocolloids are not well understood. The addition of salts to XG is known to reduce viscosity because of the sharp change from random coil to rigid ordered conformation (Norton et al. 1984), whereas the addition of salt to starch increases the cold paste viscosity. For instance, it appears that in the presence of salt the synergistic interaction of starch and XG is less effective in increasing the cold paste viscosity, probably because of the conformational change in XG (Sudhakar et al. 1995). Lai et al. (1999) stated that there is a thermodynamic incompatibility between starch polysaccharides and XG, as exclusion effects of swollen granules increase the concentration of other polysaccharides in the continuous phase.

The addition of 1.5 and 5 g kg⁻¹ WP to the F sample increased elasticity and viscosity compared to the F control, i.e., had the effect of thickening the mashed potatoes (Table 2). This implies that there were more intermolecular cross-links, resulting in a more integral matrix (Comfort and Howell 2002). Above a concentration of 5 g kg⁻¹ WP, no increase was detected in G' and the increase in G'' was less significant, probably because the proteins were no longer fully soluble and did not participate in matrix formation. However, in the F/T samples, WP only exerted a thickening effect at the lowest concentration. This implies that freeze/thaw stability is noticeable at a concentration of 1.5 g kg⁻¹. Both G' and G'' indicated that increasing WP concentration produced a softer product, whether fresh or frozen, in which gel strength decreased in direct proportion to WP concentration. Analyzing maximum resistance to penetration in frozen-then-thawed, puréed cooked potatoes incorporating varying amounts of guar, pectin, and WP concentrate, Downey (2003) found a significant inverse correlation ($R=-0.78$) between mechanical parameter and

WP content. Again, freezing and thawing significantly ($p \leq 0.01$) reduced the elasticity and viscosity of mashed potatoes compared to the F samples, although the increase in the ratio of G' to G'' was not significant.

In the F samples, only the addition of SC at 2.5 g kg⁻¹ increased elasticity, producing a higher magnitude of G' , whereas the viscosity of samples with either 2.5 or 5 g kg⁻¹ added SC was significantly higher than in the F control. However, the F/T samples with added SC presented significantly lower G' and G'' values than the F/T control. Increasing SC concentration reduced the elasticity and viscosity of both fresh and processed mashed potatoes. The loss tangent showed that viscous nature was greatest in mashed potato with the lowest added SC concentration whether fresh or thawed. Also, the addition of SC to frozen potato purée has been found to reduce maximum resistance values (Downey 2002).

Depending on the aqueous environmental conditions and the distribution of the different kinds of groups (charged, hydrophobic, hydrogen bonding, etc.), the overall protein–polysaccharide interaction may be net attractive or net repulsive (Dickinson 1998). WP and SC had the effect of thickening the F mashed potatoes when added at levels of 1.5 and 5 g kg⁻¹ and 2.5 and 5 g kg⁻¹, respectively, evidencing synergistic effects between potato starch (anionic phosphate polysaccharide) and milk proteins. The main cause of these synergistic effects seems to be the thermodynamic incompatibility between the different biopolymers in the solution. When pH is increased above the isoelectric point of the protein, the net charge of the protein becomes negative. As a result, electrostatic repulsive forces between protein molecules and anionic polysaccharides increase, promoting excluded volume effects. This leads to a mutual concentration of both biopolymers in separate microphases and favor the gelling of the hydrocolloid (Baeza et al. 2002). In this work, mashed potatoes were prepared at pH 6.3, which is above the isoelectric point of the two proteins used (pH 5.2 for WP and pH 4.6 for SC; Chen et al. 1999). These experimental conditions favor thermodynamic incompatibility, and the concentration is probably the main factor accounting for the higher G' and G'' values in systems with added protein.

Effect of Cryoprotectant Addition and Freezing and Thawing Processes on Color (L^*/b^* Ratio), DL, TSS Content, and OA of Mashed Potatoes

Table 3 shows the results of multiple range tests for one-way ANOVA on color parameter, DL, TSS content, and OA of mashed potatoes compared to the F and F/T controls. Either cryoprotectant concentration or processing significantly affected ($P \leq 0.01$) the L^*/b^* ratio measured in the mashed potatoes with added ALM and HM pectins and κ -C

and ι -C, and the interaction between effects was also significant. In the case of XG, concentration also produced a significant effect on the L^*/b^* ratio. However, the effect of processing and interaction on color parameter was not significant for mashed potatoes with added XG. No significant change in the L^*/b^* ratio as a function of processing was exhibited for mashed potatoes with added dairy proteins. Also, either cryoprotectant concentration or processing significantly affected ($P \leq 0.01$) the DL measured in the mashed potatoes with added HM pectin, κ -C, and dairy proteins, and the interaction between effects was significant as well. In the case of ALM pectin, concentration and processing also produced a significant effect on DL, although the interaction between effects was not significant. For ι -C and XG gums, concentration and interaction produced a significant effect on DL. Nevertheless, the effect of processing on DL was not significant for mashed potatoes with added ι -C and XG. Finally, either biopolymer concentration or processing significantly affected ($P \leq 0.01$) TSS content and OA evaluated in the mashed potatoes with added all hydrocolloids and dairy proteins, and the interaction between effects was also significant.

There was a nonsignificant difference between the F and F/T controls, but in the F/T-ALM3, F/T-ALM5, and F/T-ALM8 samples, the L^*/b^* values were lower than in their fresh counterparts (Table 3). Also, the L^*/b^* values for F/T-HM1.5, F/T-HM3, F/T-HM5, and F/T-HM8 were lower than in their fresh counterparts, and as a result, the thawed mashed potatoes with added ALM and HM pectins were darker than the F products. In natural and commercial mashed potatoes, the L^*/b^* values were lower than in the F controls after freezing and thawing of the samples, so that F/T were darker than F products (Alvarez et al. 2005). Also, frozen mashed potatoes made from reconstituted potato flakes was darker than nonfrozen mashed potatoes (O'Leary et al. 2000). This darkening in the frozen samples might be partly because of greater dehydration during final microwave thawing, because the fissures formed by the growth of ice crystals during freezing favor the release of water, and also partly to the fact that microwave thawing for 20 min gives the samples some color. Of course, this darkening is unlikely to be of major importance, as anyone preparing F/T mashed potato is unlikely to have an F sample with which to compare it (Fernández et al. 2007). The minimum color ratio measured corresponded to F/T mashed potatoes containing 8 g kg^{-1} ALM and HM pectins. This result means that the addition of either pectin at the highest concentration increased color differences compared to the F/T control. However, only the F/T- κ -C3 and F/T- κ -C5 samples were significantly darker than their fresh counterparts and there were nonsignificant differences in the color of the F/T samples with added ι -C (Table 3), evidencing the

greater potential of κ -C and ι -C to preserve the color of processed mashed potatoes; in the F samples, only F- ι -C3 produced a lighter-colored mashed potato (higher L^*/b^* ratio). The addition of XG to F and F/T mashed potatoes caused them to darken (lower L^*/b^* ratio). However, in both fresh and processed products, the differences between samples with added XG were not statistically significant, and the effect of processing on the color of the samples with added XG was hardly significant. Although there is darkening of samples with added XG compared to the controls, this result indicates that XG is suitable for use in F/T mashed potatoes to preserve the same original color as the F samples.

As in the case of mashed potato with added XG, WP, and SC, concentration significantly affected the L^*/b^* values, which decreased with increasing concentration (mainly in the samples with added WP), so that samples with added dairy proteins were darker than the controls. Therefore, the addition of either protein caused darkening. A comparison of these results shows that the addition of biopolymers to mashed potatoes affected the color ratio, although processing masked the effect of the concentration and that color was affected less by κ -C or ι -C than by the other ingredients added.

The parameter DL of F control was 4.33. After processing, DL was 2.16 (Table 3). Therefore, DL was significantly lower after freezing. This result was probably influenced by water evaporation occurring under microwave thawing. ALM pectin caused a significant reduction of DL in both F and F/T states. The increase of ALM concentration caused significant DL reduction in the F product. Therefore, in both F and F/T mashed potatoes, when $1.5\text{--}8 \text{ g kg}^{-1}$ ALM pectin XG was added, a significant decrease on DL was observed. This result confirms that ALM pectin molecules, like hydrocolloids, affect the behavior of water (Dobies et al. 2004). Reductions in DL are desirable and these have been shown to occur with the incorporation of ALM pectin; the mechanics of DL reduction by ALM pectin can be simply explained in terms of the latter's ability to bind, immobilize, and interact with free water in a gel-like structure. Thus, the increased DL reduction after freezing could account for the thickening effect produced by ALM addition in the F/T samples. Also, pectin has been found to significantly reduce DL in fresh and thawed carrot and turnip purées (Downey 2002). Unexpectedly, in both F and F/T mashed potatoes, the addition of HM significantly increased DL. The increase of HM concentration caused significant reduction of DL in the F product but did not significant reduce DL in the F/T samples. Increased water loss resulting from the addition of pectin may be caused by its displacement from interchain spaces in the starch matrix as a result of the occupation of these spaces by the hydrocolloid (Liehr and Kuliche 1996).

Table 3 Effects of cryoprotectant concentration and freezing and thawing processes on the color parameter (L^*/b^* ratio), DL, TSS content, and OA of mashed potatoes

System notation	L^*/b^* ratio	DL (%)	TSS (g/100 g [w/w])	OA
F	5.11c, d (0.05)	4.33a (1.20)	13.30a (0.08)	7.73a, b (0.44)
F/T	5.12b–d (0.03)	2.16b (0.21)	14.20c (0.16)	4.38f (0.38)
F-ALM1.5	5.23a–c (0.05)	2.69a, b (0.89)	13.40a (0.08)	6.75c, d (0.21)
F-ALM3	5.37a (0.08)	2.02b (0.95)	13.80b (0.16)	8.35a (0.38)
F-ALM5	5.28a, b (0.10)	0.05c (0.02)	13.37a (0.05)	7.28b, c (0.45)
F-ALM8	4.99d (0.13)	0.00c (0.00)	14.00b, c (0.05)	6.33d (0.40)
F/T-ALM1.5	5.22a–c (0.03)	0.03c (0.01)	16.50e (0.08)	6.08d, e (0.19)
F/T-ALM3	4.71e (0.10)	0.03c (0.01)	15.70d (0.16)	5.38e (0.56)
F/T-ALM5	4.70e (0.01)	0.03c (0.01)	14.33c (0.05)	5.38e (0.36)
F/T-ALM8	4.58e (0.03)	0.00c (0.00)	14.30c (0.08)	7.58a–c (0.25)
F	5.11b (0.05)	4.33e (1.20)	13.30a (0.08)	7.73a, b (0.44)
F/T	5.12b (0.03)	2.16f (0.21)	14.20c (0.16)	4.38e (0.38)
F-HM1.5	4.87c (0.08)	15.58a (1.15)	13.60a (0.12)	5.70d (0.60)
F-HM3	5.12b (0.02)	9.87b (1.21)	13.60a (0.08)	7.18b (0.34)
F-HM5	5.34a (0.03)	9.39b (0.79)	11.80b (0.09)	6.88b, c (0.55)
F-HM8	5.10b (0.03)	9.00b, c (0.39)	11.70b (0.05)	7.73a, b (0.40)
F/T-HM1.5	4.77d (0.05)	8.50b–d (0.14)	14.40c (0.16)	6.15c, d (0.27)
F/T-HM3	4.95c (0.03)	7.16c, d (0.29)	12.50d (0.08)	5.55d (0.42)
F/T-HM5	4.68d, e (0.03)	6.93d (0.95)	12.80d (0.05)	7.10b (0.12)
F/T-HM8	4.62e (0.02)	6.94d (0.67)	12.60d (0.08)	8.65a (0.48)
F	5.11c–d (0.05)	4.33a (1.20)	13.30c (0.08)	7.73a (0.44)
F/T	5.12b, c (0.03)	2.16c, d (0.21)	14.20d (0.16)	4.38e, f (0.38)
F-k-C1.5	5.00c–e (0.08)	3.26b (0.22)	11.93a (0.05)	7.53a, b (0.19)
F-k-C3	5.40a (0.13)	1.50d (0.10)	13.00c (0.16)	5.30c, d (0.26)
F-k-C5	5.29a, b (0.06)	0.30e (0.10)	12.60b (0.00)	5.83c (0.40)
F-k-C8	4.96c–e (0.10)	0.00e (0.00)	15.50g (0.14)	4.10f (0.57)
F/T-k-C1.5	4.99c–e (0.14)	2.73b, c (0.21)	14.60e (0.00)	6.75b (0.36)
F/T-k-C3	4.96c–e (0.01)	0.37e (0.08)	15.10f (0.14)	4.98d, e (0.29)
F/T-k-C5	4.90e (0.02)	0.40e (0.04)	15.70g (0.08)	5.10c–e (0.24)
F/T-k-C8	4.94d, e (0.03)	0.25e (0.05)	16.27h (0.09)	3.95f (0.26)
F	5.11b–d (0.05)	4.33a (1.20)	13.30b (0.08)	7.73b, c (0.44)
F/T	5.12b–d (0.03)	2.16b (0.21)	14.20c (0.16)	4.38e (0.38)
F-l-C1.5	5.29a, b (0.07)	0.08c (0.02)	12.83a (0.05)	8.93a (0.35)
F-l-C3	5.41a (0.24)	0.05c (0.01)	14.77d (0.05)	7.98b (0.23)
F-l-C5	5.17a–c (0.16)	0.00c (0.00)	14.67d (0.12)	7.13c, d (0.16)
F-l-C8	4.95c, d (0.19)	0.00c (0.00)	14.53d (0.06)	3.85e, f (0.50)
F/T-l-C1.5	4.88c (0.05)	0.40c (0.06)	14.73d (0.05)	6.50d (0.33)
F/T-l-C3	5.05b–d (0.07)	0.00c (0.00)	15.50e (0.00)	4.20e, f (0.26)
F/T-l-C5	4.61d (0.03)	0.00c (0.00)	15.83f (0.05)	3.70e, f (0.26)
F/T-l-C8	4.99b–d (0.03)	0.00c (0.00)	15.53e, f (0.05)	3.53f (0.59)
F	5.11a (0.05)	4.33a (1.20)	13.30a (0.08)	7.73a (0.44)
F/T	5.12a (0.03)	2.16b (0.21)	14.20e (0.16)	4.38c (0.38)
F-XG0.5	4.79b–d (0.09)	0.75c, d (0.22)	13.00b (0.08)	8.98b (0.25)
F-XG1.5	4.86b, c (0.10)	0.37d (0.08)	12.90b (0.00)	8.99b (0.27)
F-XG2.5	4.69c, d (0.04)	0.12d (0.08)	14.57c (0.05)	7.00a (0.34)
F-XG5	4.78b–d (0.11)	0.00d (0.00)	16.30d (0.00)	7.30a (0.22)
F/T-XG0.5	4.71b–d (0.05)	1.42b, c (0.27)	15.37f (0.05)	8.78b (0.23)
F/T-XG1.5	4.84b, c (0.02)	0.00d (0.00)	16.03g (0.05)	8.85b (0.66)
F/T-XG2.5	4.64d (0.01)	0.00d (0.00)	17.10h (0.00)	7.07a (0.19)
F/T-XG5	4.86b (0.02)	0.00d (0.00)	18.27i (0.05)	6.03d (0.35)
F	5.11a (0.05)	4.33b (1.20)	13.30c (0.08)	7.73a (0.44)
F/T	5.12a (0.03)	2.16a (0.21)	14.20d (0.16)	4.38b (0.38)
F-WP1.5	4.55d, e (0.11)	5.92b, c (1.05)	11.30a (0.00)	2.93c (0.16)
F-WP5	4.93b (0.09)	6.17b, c (1.01)	12.70b (0.24)	4.33b (0.27)
F-WP15	4.61c, d (0.05)	8.76d (0.69)	14.50d (0.08)	4.33b (0.15)

Table 3 (continued)

System notation	L^*/b^* ratio	DL (%)	TSS (g/100 g [w/w])	OA
F-WP25	4.50d–f (0.04)	12.31e (0.39)	15.37e (0.05)	2.28d (0.25)
F/T-WP1.5	4.73c (0.03)	7.24c, d (0.16)	15.93f (0.19)	3.05c (0.18)
F/T-WP5	5.07a (0.06)	9.32d (0.49)	16.43f, g (0.09)	1.80d, e (0.27)
F/T-WP15	4.44e, f (0.03)	13.72e, f (0.65)	16.17g (0.05)	2.25d (0.15)
F/T-WP25	4.40f (0.02)	15.27f (0.47)	18.20h (0.08)	1.53e (0.18)
F	5.11a (0.05)	4.33a (1.20)	13.30b (0.08)	7.73a (0.44)
F/T	5.12a (0.03)	2.16b (0.21)	14.20c (0.16)	4.38d, e (0.38)
F-SC2.5	4.81c (0.08)	5.20a (1.36)	12.50a (0.09)	7.03a (0.22)
F-SC5	5.15a (0.14)	4.68a (0.38)	14.37c (0.08)	5.63b, c (0.43)
F-SC7.5	4.90b, c (0.16)	1.82b (0.94)	14.17c (0.05)	3.65e, f (0.32)
F-SC10	4.99a–c (0.09)	1.30b (0.65)	15.37e (0.09)	2.78f (0.53)
F/T-SC2.5	5.06a, b (0.02)	5.28a (0.47)	14.40c (0.16)	5.70b (0.44)
F/T-SC5	4.90b, c (0.07)	1.79b (0.10)	15.00d (0.00)	3.93d, e (0.48)
F/T-SC7.5	4.58d (0.06)	0.95b (0.09)	16.70f (0.08)	4.73c, d (0.38)
F/T-SC10	4.91b, c (0.03)	0.87b (0.15)	17.50g (0.00)	4.23d, e (0.48)

Different letters in the same column for each cryoprotectant selected indicate significant differences, $P < 0.01$. Values are given as the mean values of eight determinations; values inside the parenthesis are 1 SD.

κ -C caused significant reduction in DL in both fresh and thawed state. Increase of κ -C concentration caused significant reduction in DL in both F and F/T samples, demonstrating the water-holding capacity of the κ -C. In the F and F/T products, adding 1.5–8 g kg⁻¹ κ -C decreased the DL of the samples compared to the controls. Also, in both F and F/T samples, the addition of ι -C significantly reduced the DL of the mashed potato, which was zero in either fresh or thawed samples. Also, XG concentration significantly affected DL in the frozen samples with no detectable significant differences between F-XG1.5, F-XG2.5, and F-XG5 samples and their F/T counterparts. XG produced significant desirable reduction in DL in both fresh and thawed states. This last observation, which is consistent with the known ability of XG to bind and immobilize water and form a gel, thus reducing DL, corroborates previous findings (Downey 2002). The latter found that after freezing processes, XG and guar significantly reduced DL in potato purées, XG being the more effective of the two. WP significantly increased DL in F and F/T mashed potatoes, and DL also increased significantly after freezing. Therefore, WP did not exhibit water-holding capacity. It is unclear how WP might exert the effects reported in this study, although a role in increased DL produced by molecular aggregation, for example, through hydrogen-bonding is conceivable (Downey 2003). Such a mechanism has been proposed to explain the effect of ι -C and locus bean gum on freeze/thaw stability of cooked potato starch (Liehr and Kuliche 1996). As in the case of HM pectin, the increased DL caused by the addition of WP may be because of its displacement from interchain spaces in the starch matrix as a result of the occupation of these spaces by the protein. On the contrary, SC produced a

significant desirable reduction in DL at the highest concentrations in both fresh and thawed states. Only in F/T samples with the lowest added SC concentration was DL significantly greater than in the corresponding control without added ingredient. Increasing SC concentration significantly reduced DP in both fresh and frozen products, highlighting the water adsorption capacity of this ingredient. Comparison of the results suggests that the addition of ι -C and XG to mashed potatoes decreased the DL more than any of the other cryoprotectants.

The TSS content of the F control was 13.30. After processing, TSS was 14.20 (Table 3). In general terms, processing produced mashed potatoes with higher TSS contents than fresh products, confirming previous studies (Alvarez et al. 2005). As noted above, microwave thawing decreased DL in mashed potatoes and led to a higher concentration of TSS in the samples. Freezing damages vegetable cells producing breakdown in the cell structure with fluid loss, and hence, increasing TSS in the mashed potatoes. In both F and F/T mashed potatoes, ALM concentration also affected TSS contents, which increased in the F samples and decreased in the F/T samples with increasing ALM concentration, although the difference between the values of F-ALM8 and F/T-ALM8 was nonsignificant. In both F and F/T mashed potatoes, HM concentration also affected the TSS contents, which were higher in the F/T samples and decreased with increasing concentration. Processing of mashed potatoes with added κ -C, ι -C, XG, WP, and SC produced higher TSS contents than in fresh products, and in the processed samples, the increment increased with the proportion of biopolymer added.

As Table 3 shows, OA was significantly lower in the F/T control than in its F counterpart; this indicated a negative

effect of freezing and thawing causing more appreciable granularity, probably because of structural disruption. In mashed potatoes with added ALM pectin, except for the case of samples containing 8 g kg^{-1} , the scores for OA were also higher for all F samples than for their F/T counterparts. It is interesting to note that the scores for the F/T-ALM8 sample and F control did not differ significantly, indicating that the panelists did not detect darkening of the F/T-ALM3, F/T-ALM5, and F/T-ALM8 mashed potatoes and found the texture and taste of F/T-ALM8 sample similar to those of the F control. F/T samples scored better for OA with increasing HM, and as in the case of ALM pectin, panelists awarded F/T-HM8 sample a higher although similar OA score to the F control. Therefore, panelists preferred F/T mashed potatoes with 8 g kg^{-1} added pectins—, i.e., with no apparent thickening effect. As a general rule, sensory panelists found increases in G' and G'' to more than the values reported in the F/T control undesirable, as any reduction produced a softer mouth-feel. Sensory analysis showed that the panelists' average scores for OA of the F and F/T samples with added κ -C were not significantly different, although, except for the F sample with 1.5 g kg^{-1} added carrageenan, the OA scores for the mashed potato with added κ -C were lower than for the F control. The sensory panelists thought that increases in G' and G'' beyond the values found in F mashed potatoes would be undesirable.

Panelists' average OA scores were significantly lower for the F/T samples with added ι -C than for their fresh counterparts; F- ι -C1.5 and F/T- ι -C1.5 samples scored higher for OA than their respective controls. In the case of both F and F/T mashed potatoes, panelists scored the samples with 0.5 and 1.5 g kg^{-1} added XG significantly higher for OA than the F control, highlighting the creaminess of the samples with added gum and its potential to improve the sensorial quality (texture, color, taste) of mashed potatoes subjected to processing. The panelists consistently preferred the mashed potatoes without added WP; this was ascribed to the perceived thickness and stickiness, and to the visible and perceived granularity or perceived fibrousness in the added samples, mainly at the highest concentration. The addition of WP produced fibrous-like structures, which may have been a consequence of preparation temperature. Panelists also found that the addition of WP to the mashed potatoes produced an unpleasant taste. Binding of flavor compounds and reduction of taste perception by casein and WPs have been reported (Koksoy and Kilic 2004). Although of the processed samples the panelists scored the frozen samples with the lowest concentration of added SC highest, they still scored significantly less than the F control. This fact was ascribed by the panelists to the perceived stickiness and adhesiveness. Panelists further found that the addition of 7.5 and 10 g kg^{-1} SC gave the mashed potatoes an

unfamiliar taste and odor. A comparison of results evidenced that both F and F/T mashed potatoes with 0.5 and 1.5 g kg^{-1} added XG were remarkably preferred for sensory purposes because of their creamy mouth-feel.

Conclusions

Oscillatory measurements indicated that the addition of both ALM and HM pectins in concentrations of 3 – 5 g kg^{-1} , of κ -C from 3 to 8 g kg^{-1} , and of 1.5 g kg^{-1} WP had a thickening effect on the mashed potatoes and could potentially prevent the excessive softening caused by freezing and thawing processes if used as stabilizers. XG had the effect of softening both F and F/T mashed potatoes. Cryoprotectant addition and processing produced some darkening, but without affecting the OA of the product. It was demonstrated that this darkening is of no great importance, especially considering that a consumer presented with mashed potato that has been frozen or has added ingredients is unlikely to have a F sample with which to compare it. In addition, HM pectin and WP protein possess no water-holding capability. TSS increased with processing and with the addition of biopolymers at various concentrations. Although G' and G'' were lowest with XG, it was preferred for sensory purposes because of the creamy mouth-feel it provided. The amounts of dairy proteins that can be used are limited by their effects on the taste of product, so that sensory assessments need to be taken into consideration as well. In this study, all the F/T samples were tested after 1 month in frozen storage. A previous study showed that G' values increased linearly with time in frozen storage, at least up to 12 months. Results for F/T mashed potatoes without and with added cryoprotectants could vary if frozen storage was to be further prolonged. A possible application for XG might, therefore, be as an additive to mitigate the thickening effect caused by prolonged frozen storage. Between the seven cryoprotectants tested, XG appeared to be the most suitable hydrocolloid to add to F/T mashed potatoes, although other authors suggest research into mixtures of different concentrations to achieve optimum effects.

Acknowledgements The authors wish to thank the Spanish Ministry of Education and Science for the financial support (AGL2004-01780) and Premium Ingredients, SL for the donation of ingredients. The author C. Fernández wishes to thank the CAM for the fellowship awarded for her doctoral thesis.

References

- Ahmed, J., & Ramaswamy, H. S. (2006). Viscoelastic properties of sweet potato puree infant food. *Journal of Food Engineering*, 74, 376–382.

- Alvarez, M. D., & Canet, W. (1999). Rheological properties of mashed potatoes made from dehydrated flakes: effect of ingredients and freezing. *European Food Research & Technology*, 209, 335–342.
- Alvarez, M. D., Canet, W., & Fernández, C. (2005). Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 2327–2340.
- Alvarez, M. D., Canet, W., & Fernández, C. (2007a). Effect of modified starch concentration and freezing and thawing rates on properties of mashed potatoes (cv. Kennebec). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 1108–1122.
- Alvarez, M. D., Canet, W., & Fernández, C. (2007b). Effect of temperature, geometry, gap and surface friction on oscillatory rheological properties of mashed potatoes. *Journal of Food Process and Engineering*, 30, 267–292.
- Baeza, R. I., Carp, D. J., Pérez, O. E., & Pilosof, A. M. R. (2002). *k*-Carrageenan–protein interactions: effect of proteins on polysaccharide gelling and textural properties. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35, 741–747.
- Basak, S., & Ramaswamy, H. S. (1994). Simultaneous evaluation of shear rate and time dependency of stirred yogurt rheology as influenced by added pectin and strawberry concentrate. *Journal of Food Engineering*, 21, 385–393.
- Bolliger, S., Wildmoser, H., Goff, H. D., & Tharp, B. W. (2000). Relationship between ice cream mix viscoelasticity and ice crystal growth in ice cream. *International Dairy Journal*, 10, 791–797.
- Canet, W., Alvarez, M. D., Fernández, C., & Tortosa, M. E. (2005). The effect of sample temperature on instrumental and sensory properties of mashed potato products. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 481–493.
- Chaisawang, M., & Supphantharika, M. (2005). Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. *Carbohydrate Polymers*, 61, 288–295.
- Chaisawang, M., & Supphantharika, M. (2006). Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 20, 641–649.
- Chen, J. S., Dickinson, E., & Edwards, M. (1999). Rheology of acid-induced sodium caseinate stabilized emulsion gels. *Journal of Texture Studies*, 30, 377–396.
- CIE. (1978). *Recommendations on uniform colour spaces–colour difference equations, psychometric colour terms*. Supplement No. 2 to CIE Publication No. 15(E-1-3.1) 1971/(TC-1-3). CIE, Paris.
- Comfort, S., & Howell, N. K. (2002). Gelation properties of soya and whey protein isolate mixtures. *Food Hydrocolloids*, 16, 661–672.
- DeFreitas, Z., Sebranek, J. G., Olson, D. G., & Carr, J. M. (1997). Carrageenan effects on salt-soluble meat proteins in model systems. *Journal of Food Science*, 62, 539–543.
- Dickinson, E. (1998). Stability and rheological implications of electrostatic milk protein–polysaccharide interactions. *Trends in Food Science & Technology*, 9, 347–354.
- Dobies, M., Kozak, M., & Jurga, S. (2004). Studies of gelation process investigated by fast field cycling relaxometry and dynamical rheology: the case of aqueous low methoxyl pectin solution. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 25, 188–193.
- Dolz, M., Hernández, M. J., & Delegido, J. (2006). Oscillatory measurements for salad dressings stabilized with modified starch, xanthan gum, and locust bean gum. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 897–903.
- Downey, G. (2002). Quality changes in frozen and thawed, cooked puréed vegetables containing hydrocolloids, gums and dairy powders. *International Journal of Food Science & Technology*, 37, 869–877.
- Downey, G. (2003). Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed puréed cooked potatoes: some introductory studies. *International Journal of Food Science & Technology*, 38, 857–868.
- Drohan, D. D., Tziboula, A., McNulty, D., & Horne, D. S. (1997). Milk proteins carrageenan interactions. *Food Hydrocolloids*, 11, 101–107.
- Eliasson, A. C., & Kim, H. R. (1992). Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze–thaw treatments I. A rheological approach for evaluation of freeze–thaw stability. *Journal of Texture Studies*, 23, 279–295.
- Faria-Tischer, P. C. S., Nosedá, M. D., de Freitas, R. A., Sierakowski, M. R., & Duarte, M. E. R. (2006). Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches. *Carbohydrate Polymers*, 65, 49–57.
- Fernández, C., Alvarez, M. D., Canet, W. (2007). Steady shear and yield stress of fresh and frozen/thawed mashed potatoes: effect of biopolymers addition. *Food Hydrocolloids*. DOI 10.1016/j.foodhyd.2007.08.003.
- Garnier, C., Axelos, M. A. V., & Thibault, J. F. (1993). Phase diagrams of pectin–calcium systems. Influence of pH, ionic strength, and temperature on the gelation of pectins with different degrees of methylation. *Carbohydrate Research*, 240, 219–232.
- Gilsenan, P. M., Richardson, R. K., & Morris, E. R. (2000). Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin. *Carbohydrate Polymers*, 41, 339–349.
- Hirashima, M., Takahashi, R., & Nishimari, K. (2004). Effects of citric acid on the viscoelasticity of corn starch pastes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 2929–2933.
- Koksoy, A., & Kilic, M. (2004). Use of hydrocolloids in textural stabilization of a yoghurt drink, ayran. *Food Hydrocolloids*, 18, 593–600.
- Korus, J., Juszczak, L., Witczak, M., & Achremowicz, B. (2004). Influence of selected hydrocolloids on triticale starch rheological properties. *International Journal of Food Science & Technology*, 39, 641–652.
- Lai, V. M. F., Huang, A. L., & Lii, C. Y. (1999). Rheological properties and phase transition of red algal polysaccharides–starch composites. *Food Hydrocolloids*, 13, 409–418.
- Liehr, M., & Kuliche, W. M. (1996). Rheological examination of the influence of hydrocolloids on the freeze–thaw–stability of starch gels. *Starke (Weinheim)*, 48, 52–57.
- Lundin, L., & Hermansson, A. M. (1998). Multivariate analysis of the influences of locus beam gum, α_s -casein, *k*-casein on viscoelastic properties of Na-*k*-carrageenan gels. *Food Hydrocolloids*, 12, 175–187.
- Mandala, I. (2005). Physical properties of fresh and frozen stored, microwave-reheated breads, containing hydrocolloids. *Journal of food Engineering*, 63, 291–300.
- Mandala, I. G., & Bayas, E. (2004). Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. *Food Hydrocolloids*, 18, 191–201.
- Mandala, I., Michon, C., & Launay, B. (2004). Phase and rheological behaviors of xanthan/amylose and xanthan/starch mixed systems. *Carbohydrate Polymers*, 58, 285–292.
- Marcotte, M., Taherian, A. R., Trigui, M., & Ramaswamy, H. S. (2001). Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. *Journal of Food Engineering*, 48, 157–167.
- Mleko, S., Li-Chan, E. C. Y., & Pikus, S. (1997). Interactions of *k*-carrageenan with whey protein in gels formed at different pH. *Food Research International*, 30, 427–433.
- Montero, P., & Pérez-Mateos, M. (2002). Effects of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate. *Food Hydrocolloids*, 16, 375–385.
- Morikawa, K., & Nishinari, K. (2000). Effects of concentration dependence of retrogradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch. *Food Hydrocolloids*, 14, 395–401.

- Norton, I. T., & Frith, W. J. (2001). Microstructure design in mixed biopolymer composites. *Food Hydrocolloids*, 15, 543–553.
- Norton, I. T., Goodall, D. M., Frangou, S. A., & Morris, E. R. (1984). Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. *Journal of Molecular Biology*, 175, 371–394.
- O'Leary, E., Gormley, T. R., Butler, F., & Shilton, N. (2000). The effect of freeze-chilling on the quality of ready-meal components. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33, 217–224.
- Ould Eleya, M. M., & Turgeon, S. L. (2000). Rheology of *k*-carrageenan and β -lactoglobulin mixed gels. *Food Hydrocolloids*, 14, 29–40.
- Piculle, L. (1991). Effects of ions on the disorder–order transitions of gel-forming polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 5, 57–69.
- Racape, E., Thibault, J. F., Reitsma, J. C. E., & Pilnik, W. (1989). Properties of amidated pectin II. Polyelectrolyte behaviour and calcium binding of amidated pectins and amidated pectic acids. *Biopolymers*, 28, 1435–1448.
- Ramaswamy, H. S., & Basak, S. (1992). Pectin and strawberry concentrate effects on the rheology of stirred commercial yogurt. *Journal of Food Science*, 57, 357–360.
- Rao, M. A., & Cooley, H. J. (1992). Rheological behaviour of tomato pastes in steady and dynamic shear. *Journal of Texture Studies*, 23, 415–425.
- Rico, R., Alvarez, M. D., & Canet, W. (1995). Sistema de adquisición y análisis de datos. *Eurofach Electrónica*, 18, 60–65.
- Shand, P. J., Sofos, J. N., & Schmidt, G. R. (1994). Kappa-carrageenan, sodium chloride and temperature affect yield and texture of structured beef rolls. *Journal of Food Science*, 59, 282–287.
- Shi, X. H., & BeMiller, J. M. (2002). Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydrate Polymers*, 50, 7–18.
- Smith, O. (1987). Transport and storage of potatoes. In *Potato processing* (pp. 203–285). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Stanley, N. F. (1990). Carrageenans. In *Food gels* (pp. 79–119). London: Elsevier.
- Sudhakar, V., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. (1995). Studies on starch–hydrocolloid interactions: effect of salts. *Food Chemistry*, 53, 405–408.
- Sych, J., Lacroix, C., Adamounou, L. T., & Castaigne, F. (1990). Cryoprotective effect of lactitol, palatinit and polydextrose on cod surimi proteins during frozen storage. *Journal of Food Science*, 55, 356–360.
- Tárrega, A., Costell, E., & Rao, M. A. (2006). Vane yield stress of native and cross-linked starch dispersions in skimmed milk: effect of starch concentration and λ -carrageenan addition. *Food Science & Technology International*, 12, 253–260.
- Tavares, C., Monteiro, S. R., Moreno, N., & Lopes da Silva, J. A. (2005). Does the branching degree of galactomannans influence their effect on whey protein gelation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270–271, 213–219.
- Tecante, A., & Doublier, J. L. (1999). Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-kappa-carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*, 40, 221–231.

CAPÍTULO III.2

Umbral de fluencia y propiedades reológicas obtenidas por ensayos de cizalla estacionaria de puré de patata fresco y congelado/descongelado: efecto de la adición de biopolímeros

“Steady shear and yield stress data of fresh and frozen/thawed mashed potatoes: Effect of biopolymers addition”

En este estudio, se adicionan cinco hidrocoloides diferentes (pectina amidada de bajo metoxilo [ALM], pectina de alto metoxilo [HM], kappa e iota carragenatos [κ -C e i-C] y goma xantana [XG]), y dos proteínas lácteas (proteína de lactosuero [WP] y caseinato sódico [SC]), en cinco concentraciones distintas, a puré de patata natural fresco y congelado y descongelado, al objeto de investigar su potencialidad para prevenir los efectos negativos ocasionados por los procesos de congelación/descongelación. El comportamiento reológico se caracterizó mediante ensayos de cizalla estacionaria, e igualmente se midió el color y se realizó un análisis sensorial de los productos. Se observó, que todos los biopolímeros ensayados pueden ser utilizados para mejorar la viscosidad/consistencia del puré de patata fresco y congelado/descongelado, si bien los efectos producidos fueron función del tipo y la concentración del biopolímero añadido. La adición de pectinas ALM y HM, en concentraciones de 3, 5 y 8 g kg⁻¹, incrementó las propiedades reológicas del puré congelado y descongelado (F/T), en comparación con sus homólogos frescos (F), sugiriendo su utilidad como texturizantes para puré de patata procesado. Los purés de patata adicionados con carragenatos (κ -C e i-C) fueron los más estructurados. Con respecto a los homólogos frescos, la congelación y descongelación no afectó significativamente las propiedades estacionarias de los purés de patata adicionados con carragenatos y XG, evidenciando el potencial de estos hidrocoloides para estabilizar la textura del puré de patata congelado y descongelado en microondas. La adición de biopolímeros al puré de patata afecta más el verdor (a*) que el índice de amarillez (YI), si bien la adición de tanto XG como de proteína (WP), afecta menos el color del producto. Las muestras elaboradas con 0,5 y 1,5 g kg⁻¹ de XG fueron consideradas más aceptables en virtud de la suave textura percibida en la boca a raíz de su adición. Por el contrario, la adición de proteínas lácteas (WP y SC) afectó negativamente el sabor y aroma del puré de patata (F y F/T), y por lo tanto, estos productos fueron considerados como no aceptables por los panelistas.



Steady shear and yield stress data of fresh and frozen/thawed mashed potatoes: Effect of biopolymers addition

C. Fernández, M.D. Alvarez*, W. Canet

Department of Plant Foods Science and Technology, Instituto del Frío-CSIC, José de Novaís no. 10, E-28040 Madrid, Spain

Received 5 February 2007; accepted 9 August 2007

Abstract

Five different hydrocolloids (amidated low-methoxyl (ALM) and high methoxyl (HM) pectins, kappa- and iota-carrageenans (κ -C and i -C), xanthan gum (XG)) and two dairy proteins (whey protein (WP), sodium caseinate (SC)) were added, at five different concentrations to fresh (F) and frozen/thawed (F/T) mashed potatoes to investigate their effectiveness in preventing deleterious effects caused by processing. Rheological behaviour was characterized using steady shear measurements, and instrumental colour and sensory analysis were also carried out. All tested biopolymers can be used to improve viscosity/consistency of F and F/T mashed potatoes. The effects were highly dependent on the type and level of biopolymer added. Adding higher levels of ALM and HM pectins ($3\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$) increased rheological properties of F/T mashed potatoes as compared to their fresh counterparts, suggesting their usefulness as texturizers in F/T mashed potatoes. F and F/T samples with added κ -C and i -C were more structured. Freezing and thawing did not significantly affect the steady data of the product with added carrageenans and xanthan, highlighting the potential of these gums to stabilize the texture of frozen and microwave-thawed mashed potatoes, as compared with fresh counterparts. Addition of biopolymers affected parameter a^* (greenness) more than yellowness index (YI), although XG and WP affected less the colour of the mashed potatoes. When ($0.5\text{--}1.5\text{ g kg}^{-1}$) XG were added XG, both F and F/T samples were judged more acceptable than F control thanks to their creamy mouthfeel. Conversely, WP and SC affected the taste and odour of the mashed potatoes and were judged unacceptable.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Yield stress; Rheological models; Mashed potatoes; Biopolymer; Freezing; Thawing; Texture

1. Introduction

Rheological techniques have increasingly been used for the characterization of food products in food and related industries in recent years. Rheological characterization is commonly based on shear stress versus shear rate ramps, which are used to characterize the shear-thinning nature of food stabilizer systems (Da Silva & Rao, 1992). Shear viscosity–shear stress relationships are often applied to samples to characterize them in terms of yield stress behaviour and solution viscosity in large deformation conditions (Rodd, Davis, Dunstan, Forrest, & Boger, 2000). The existence of yield stress in a material's flow indicates that there is a cross-linked or other interactive structure which must be broken down before flow can

occur at an appreciable rate (Tárrega, Costell, & Rao, 2006). Seven methods for determining the yield stress of concentrated suspensions were applied to natural and commercial potato purees at different temperatures, constituting a complementary set of techniques that are useful in studying the rheology of mashed potatoes, either fresh or frozen/thawed (Canet, Alvarez, Fernández, & Luna, 2005). Fresh and frozen/thawed mashed potatoes present shear-thinning behaviour with yield stress, and dynamic shear data reveal weak gel-like behaviour in potato purees (Alvarez, Fernández, & Canet, 2004).

Freezing and thawing of foods can have a detrimental effect on their sensory and water-holding properties as a result of physical disruption to cells or cell components or of changes in the structure of certain macromolecules (Downey, 2003). Effects of freezing and thawing rates on quality parameters of mashed potatoes made from tubers (cv. Kennebec) and from potato flakes have been

*Corresponding author. Tel.: +34 91 549 23 00; fax: +34 91 549 36 27.
E-mail address: ifrat44@if.csic.es (M.D. Alvarez).

examined. ITPA consistence and oscillatory parameters showed that processing resulted in a softer product than freshly made mashed potatoes (Alvarez, Fernández, & Canet, 2005). Stabilizers, also known as hydrocolloids or gums, are a class of food-grade water-soluble polysaccharides of high molecular weight (Syrbe, Bauer, & Klostermeyer, 1998). Traditionally they have been regarded as thickening agents, whose functionality relies on viscosity enhancement, gel formation and water-binding ability (Hansen, 1982). One strategy to minimize damage arising from freezing and thawing is to incorporate compounds that interact with water and offer protection against the deleterious effects of thawing in particular, i.e. cryoprotectants (Sych, Lacroix, Adamounou, & Castaigne, 1990), which have been reported to slow down the rate of ice crystal growth and alter crystal shapes (Bolliger, Wildmoser, Goff, & Tharp, 2000). In ice cream, water binding by hydrocolloids helps prevent ice crystal growth caused by temperature variations upon storage and also slows melt-down (Syrbe et al., 1998).

Mashed potatoes as prepared here are themselves combined systems of native potato starch–denatured milk protein–water–salt plus the added biopolymer, and therefore complex interactions can influence the properties of these mixtures. There are few published articles about the effects of hydrocolloids and dairy proteins on the consistency of mashed potatoes which have been frozen and directly thawed using microwave appliances (Alvarez, Canet, & Fernández, *in press*). Optimum consistency and homogeneous texture for good mouthfeel are desired characteristics for frozen/thawed mashed potatoes. The primary objective of the present study was to investigate the effects of seven biopolymers (hydrocolloids and proteins), at five different concentrations, on the rheological properties, colour and sensory attributes of fresh and frozen/thawed mashed potatoes for evaluating their applicability.

2. Materials and methods

2.1. Test material

The potatoes used were fresh tubers (cv Kennebec) from Galicia Spain cultivated in 2006 and having weights (g) within the confidence interval ($95.69 \leq \mu \leq 111.81$) and specific weights (g cm^{-3}) within the interval ($1.0721 \leq \mu \leq 1.0787$); $P \leq 0.01$. Raw material was stored in a chamber at $5 \pm 1^\circ\text{C}$ and 85% relative humidity throughout the experiment (Smith, 1987).

2.2. Preparation of mashed potatoes

Tubers were manually washed, peeled and diced. Mashed potatoes were prepared in 650-g batches from 607.7 g kg^{-1} of potatoes, 230.8 g kg^{-1} of semi-skimmed in-bottle sterilized milk, 153.8 g kg^{-1} of water and 7.7 g kg^{-1} of salt (NaCl) using a Thermomix TM 21 apparatus (Vorwerk España, M.S.L., S.C., Madrid, Spain). Biopolymers were

added at this point; the appropriate amount of each ingredient was added to 384.6 g kg^{-1} of water and milk in the form of a dry powder and diluted by blending under slight heating (60°C) and magnetic stirring for different times until dilution was complete. All the ingredients were then cooked for 20 min at 100°C (blade speed: 100 rpm), and the amount of liquid evaporated was determined by weighing the ingredients before and after boiling. The evaporated liquid was then replaced by an equal weight of boiling water and the ingredients were again cooked at 100°C for 5 min. The mash was immediately ground for 40 s (blade speed: 2000 rpm) and homogenized through a stainless-steel sieve (diameter 1.5 mm). The final pH of F mashed potatoes without added biopolymers was 6.3 and was not modified by freezing and thawing processes. Following preparation, half of each F sample was immediately analysed and the other half was placed on flat freezing and microwave thawing trays, packed in $300 \times 200 \text{ mm}^2$ rectangular polyethylene plastic bags, sealed under light vacuum (-0.05 MPa) on a Multivac packing machine (Sepp Haggenmüller KG, Wolfertschwenden, Germany), and frozen and thawed according to the procedures indicated below.

2.3. Biopolymers

Amidated low-methoxyl (ALM) pectin (GENU pectin-type LM-104 A; pectin was methylated to a degree of 27% and in addition a further 20% of the residues was amidated ($\text{DA} = 20\%$)), high-methoxyl (HM) pectin (GENU pectin 150 USA-SAG type A medium rapid set; pectin was methylated to a degree of 68%), kappa-carrageenan (GENULACTA carrageenan type LP-60), iota-carrageenan (GENUGEL carrageenan type CJ), xanthan gum (XG) (Keltrol F [E]), and microparticulated whey protein (WP) concentrate (53% protein, SIMPLESSE 100 [E]) were donated by Premium Ingredients, S.L. (Girona, Spain), while sodium caseinate (SC) EM-6 was supplied by Manuel Riesgo, S.A. (Madrid, Spain). Range finding experiments were performed at the outset of this work in order to ascertain the maximum acceptable amount of each biopolymer that could be added to the mashed potato on the basis of flavour, viscosity and colour. The following acceptable levels of biopolymers were established: ALM and HM pectins and kappa- and iota-carrageenans ($\kappa\text{-C}$ and $i\text{-C}$) were added at 0.0 (non-added), 1.5, 3, 5 and 8 g kg^{-1} ; XG was added at 0.0 (non-added), 0.5, 1.5, 2.5 and 5 g kg^{-1} ; WP was added at 0.0 (non-added), 1.5, 5, 15 and 25 g kg^{-1} and SC was added at 0.0 (non-added), 2.5, 5, 7.5 and 10 g kg^{-1} . Table 1 shows biopolymers concentrations of the F and F/T mashed tested, together with the notations used to refer to each of the samples.

2.4. Freezing and thawing processes

Mashed potatoes were frozen by forced convection with liquid nitrogen vapour in an Instron programmable

Table 1

Notation system for fresh and frozen/thawed mashed potatoes and cryoprotectant contents

System notation	Description and biopolymer content (g kg ⁻¹)
F	Fresh mashed potatoes without added biopolymers
F/T	Frozen/thawed mashed potatoes without added biopolymers
F-ALM1.5, F-ALM3, F-ALM5 and F-ALM8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added amidated low methoxyl (ALM) pectin
F/T-ALM1.5, F/T-ALM3, F/T-ALM5 and F/T-ALM8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added amidated low methoxyl (ALM) pectin
F-HM1.5, F-HM3, F-HM5 and F-HM8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added high methoxyl (HM) pectin
F/T-HM1.5, F/T-HM3, F/T-HM5 and F/T-HM8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added high methoxyl (HM) pectin
F-κ-C1.5, F-κ-C3, F-κ-C5 and F-κ-C8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added kappa-carrageenan (κ-C)
F/T-κ-C1.5, F/T-κ-C3, F/T-κ-C5 and F/T-κ-C8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added kappa-carrageenan (κ-C)
F-i-C1.5, F-i-C3, F-i-C5 and F-i-C8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added iota-carrageenan (i-C)
F/T-i-C1.5, F/T-i-C3, F/T-i-C5 and F/T-i-C8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added iota-carrageenan (i-C)
F-XG0.5, F-XG1.5, F-XG2.5 and F-XG5	Fresh mashed potatoes with 0.5, 1.5, 2.5 and 5 g kg ⁻¹ added xanthan gum (XG)
F/T-XG0.5, F/T-XG1.5, F/T-XG2.5 and F/T-XG5	Frozen/thawed mashed potatoes with 0.5, 1.5, 2.5 and 5 g kg ⁻¹ added xanthan gum (XG)
F-WP1.5, F-WP5, F-WP15 and F-WP25	Fresh mashed potatoes with 1.5, 5, 15 and 25 g kg ⁻¹ added whey protein (WP)
F/T-WP1.5, F/T-WP5, F/T-WP15 and F/T-WP25	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 5, 15 and 25 g kg ⁻¹ added whey protein (WP)
F-SC2.5, F-SC5, F-SC7.5 and F-SC10	Fresh mashed potatoes with 2.5, 5, 7.5 and 10 g kg ⁻¹ added sodium caseinate (SC)
F/T-SC2.5, F/T-SC5, F/T-SC7.5 and F/T-SC10	Frozen/thawed mashed potatoes with 2.5, 5, 7.5 and 10 g kg ⁻¹ added sodium caseinate (SC)

chamber (model 3119-05, $-70^{\circ}\text{C}/+250^{\circ}\text{C}$) at -60°C until their thermal centres reached -24°C (freezing rate: $1 \pm 0.10^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Air and product temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; -200 to $+1000^{\circ}\text{C}$) using the MMS3000TM Multi Measurement SystemTM (Mod. T4, Commtest Instruments, Christchurch, New Zealand). After freezing, samples were placed in a domestic freezer for storage at -24°C and left there for at least 1 month before thawing. For the microwave thawing, frozen mashed potatoes were unpacked, and then thawed in a Samsung M1712N microwave oven (Samsung Electronics S.A., Madrid, Spain). Samples were irradiated for a total of 20 min with output power ratings of 600 W. Samples were first irradiated for 15 min, and then removed

from the microwave and stirred manual and gently with a spoon for 1 min to achieve a uniform sample temperature. Next, samples were irradiated for an additional 5 min under the same conditions. After thawing, the temperature reached at the product thermal centre was measured in all cases ($+50 \pm 5^{\circ}\text{C}$) (Alvarez et al., 2005).

2.5. Heating of samples

All the F and F/T samples were brought up to 55°C by placing them in the Hetofrig CB60VS water-bath (Heto Lab Equipment A/S, Birkerød, Denmark), where again water and product temperatures were monitored by T-type thermocouples using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of thermal process control (Rico, Alvarez, & Canet, 1995). Sample testing temperature was 55°C , as previous studies showed that this is the preferred temperature for consumption of mashed potato (Alvarez et al., 2005).

2.6. Steady shear and yield stress data

Steady shear measurements were carried out with a controlled stress rheometer (Bohlin CVR 50, Bohlin Instruments Ltd., Gloucestershire, UK) at 55°C with smooth plates (40 mm diameter and 2 mm gap) and a solvent trap to prevent water evaporation. Samples were allowed to relax for 5 min before conducting rheological measurements such as equilibration time after loading the sample on the sensor system. Temperature control was carried out with a Peltier Plate system (-40 to $+180^{\circ}\text{C}$; Bohlin Instruments Ltd., Gloucestershire, UK). Flow curves were obtained at shear rates of 0.1 – 100 s^{-1} approximately, which is the range of interest in food texture studies (Bistany & Kokini, 1983). Each curve presented is a typical one out of two run. Viscosity values in the upward viscosity/shear rate curves at a shear rate of 50 s^{-1} ($\eta_{\text{app},50}$) were taken as the apparent viscosity of the samples. This value would represent the approximate viscosity felt in the mouth (Bourne, 2002). Data were fitted to the power law (1) and Casson (2) models (Canet et al., 2005; Qiu & Rao, 1988; Rao, 1999), using shear stress data obtained from increasing shear rate measurements as follows:

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

$$\sigma^{0.5} = K_{0C} + K_C(\dot{\gamma})^{0.5} \quad (2)$$

In Eq. (1), K is the consistency index (Pa s^n) and n is the flow behaviour index (–). In Eq. (2), the Casson yield stress is calculated as the square of the intercept, $\sigma_{0C} = K_{0C}^2$ and the Casson viscosity is $\eta_C = K_C^2$. For both models, σ is shear stress (Pa) and $\dot{\gamma}$ is shear rate (s^{-1}).

Additionally, yield stress was obtained by direct extrapolation of the straight-line portion of shear rate–shear

stress data (σ_{0BM}) in accordance with Michaels and Bolger (1962).

2.7. Measurement of colour

Instrumental measurement of colour of the mashed potatoes in the pots was carried out with a HunterLab model D25 (Reston, VA, USA) colour difference metre fitted with a 5 cm diameter aperture, and the results were expressed in accordance with the CIELAB system with reference to illuminant D65 and a visual angle of 10° . The parameters determined were L^* ($L^* = 0$ [black] and $L^* = 100$ [white]), a^* ($-a^*$ = greenness and $+a^*$ = redness), b^* ($-b^*$ = blueness and $+b^*$ = yellowness), recommended by the International Commission on Illumination (CIE, 1978). Another colour index, the yellowness index (YI), was calculated as $142.86b^*/L^*$ (Francis & Clydesdale, 1975). All the measurements were performed in quadruplicate and the results averaged.

2.8. Sensory analysis

Sensory evaluation was conducted by a four-member panel with specific training in potato purees. Each sample was tested twice and average scores calculated, so that each sample was tested eight times in all. Samples were subjected to a descriptive quantitative method adapted for each product (Stanley, 1988). Panellists were asked to evaluate samples for texture (consistency, adhesiveness, creaminess and fibrousness), appearance (authentic colour, off-colours, shine and uniformity), and taste (sweetness, authentic taste and off-taste). Only data for sensory texture attributes are shown in this work. Scores were awarded on a scale of 1–5, in which 1 indicated total absence of the sensory attribute and 5 a very definite attribute.

2.9. Statistical analysis

For analysis of the effect of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on rheological properties, colour parameters and sensory attributes of the mashed potatoes, results were subjected to multifactor analysis of variance (two-way ANOVA) using STATGRAPHICS (version 5.0, STSC Inc., Rockville, MD, USA) on 10 hydrocolloid or protein concentrations (for both F and F/T mashed potatoes) \times 2 replicates with 19 degrees of freedom. Where significant differences were present, individual combinations were compared using the least significant difference test (99%). Sensory attributes (discrete values) were subjected to Friedman two-factor ranked analysis of variance ($k = 10$ and $N = 8$), and where differences existed between samples, a regular Wilcoxon signed rank test was used to pinpoint them (O'Mahony, 1986). Non-parametric tests were carried out using SPSS 14.0 software (SPSS, Inc., Chicago, IL). F and F/T mashed potatoes without added biopolymer were used as controls.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of flow curves

Fig. 1 shows F and F/T mashed potatoes without and with added biopolymers at a constant concentration of 5 g kg^{-1} . The flow curves of mashed potatoes were clearly non-Newtonian and exhibited typical shear-thinning (pseudoplastic) behaviour ($n < 1$; data not shown) and yield stress (power law plastic model) with all the added biopolymers. Curves were similar at other concentrations. Earlier studies have also shown that mashed potatoes are non-Newtonian at most temperatures (Canet et al., 2005). The rheology of gums and stabilizers is generally non-Newtonian and they impart a non-Newtonian character to dressings and sauces even when the amount of the dispersed phase is small (Ford, Borwankar, Martín, & Holcomb, 1997). The pseudoplastic behaviour of mashed potatoes was due to the flow behaviour of potato starch and biopolymers. Starch blends can be pseudoplastic (BeMiller & Whistler, 1996), especially when granules are significantly swollen, so that they become deformed when subjected to shear force (Bagley & Christianson, 1982). The shear stress that must be exceeded before flow can begin is consistent with the pseudoplastic behaviour and particular suspension property of mashed potatoes over a wide range of temperatures. Most of F and F/T mashed potatoes with added biopolymers presented higher resistance to flow than the controls (Fig. 1) and F/T added samples were more stable to shear effect: the reduction of viscosity took place at higher shear rates and was less pronounced. Iota-carragenan followed by κ -C and XG (Fig. 1) exhibited a higher shear stress compared to all other biopolymers, indicating that mashed potatoes with added carrageenans were the more structured followed by samples with added XG. It has also been stated that the pseudoplastic behaviour of xanthan solution can be more pronounced than that of other gums due to its semi-rigid conformation (Kang & Pettitt, 1993; Mandala, Savvas, & Kostaropoulos, 2004). These results corroborate the well-known thickening properties of both carrageenan and XG. Lower differences in the flow curves of the F/T samples could be associated with greater orientation of macromolecules and structural disruption (Windhab, 1995), caused in this case by freezing process.

3.2. Effect of biopolymers addition and freezing and thawing processes on flow parameters

Table 2 shows means and standard deviations of shear stress data associated with biopolymers in the concentration ranges used. Results of multiple range tests for interaction between biopolymer concentration and freezing/thawing on flow parameters are also included. In general terms, either biopolymer concentration or processing significantly affected ($P \leq 0.01$) all rheological properties measured in the mashed potatoes with added ALM and

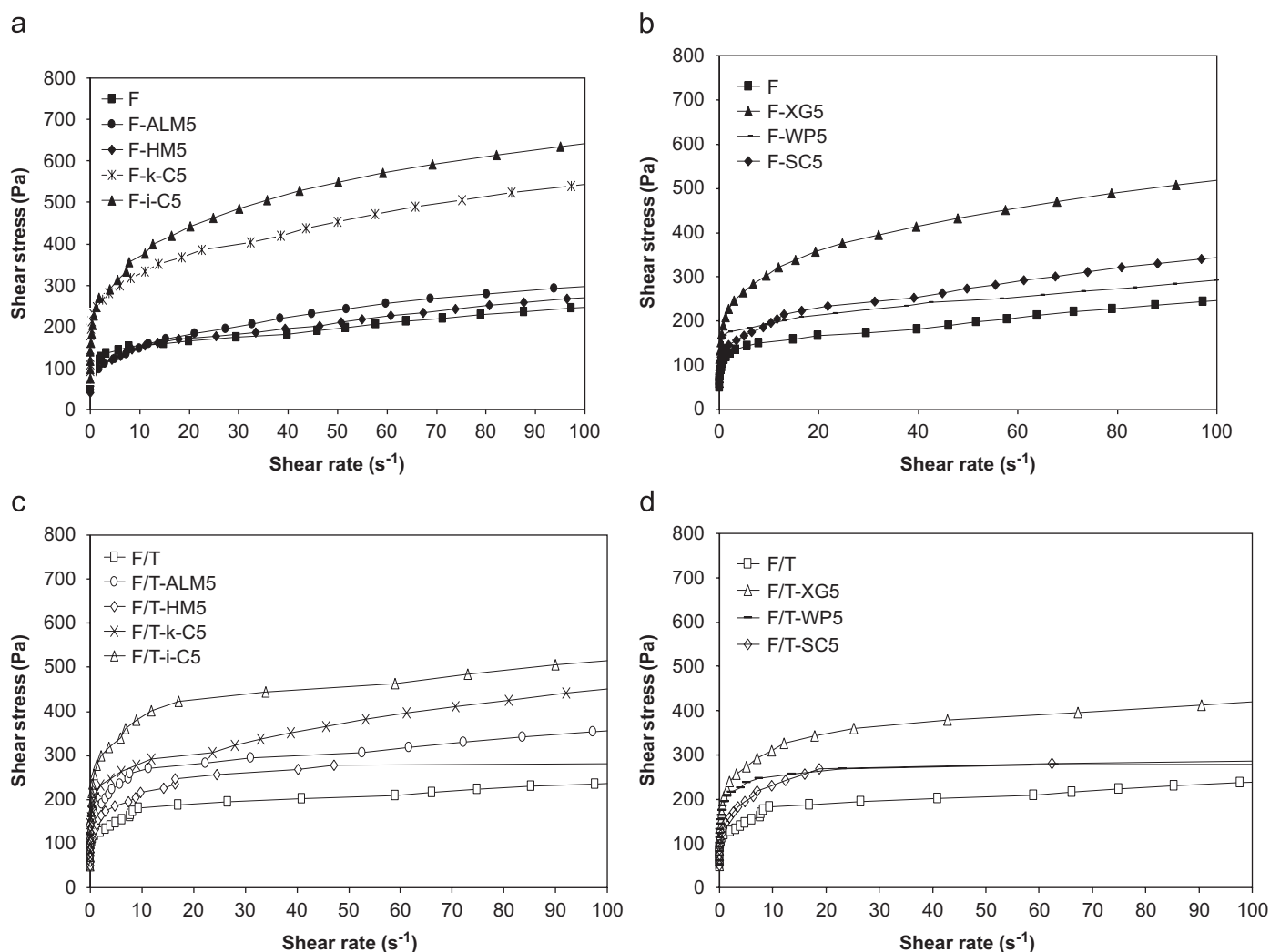


Fig. 1. Changes in shear stress with shear rate in fresh and frozen/thawed mashed potatoes containing different biopolymers at 5 g kg^{-1} . Identification of system notation in Table 1.

HM pectins and dairy proteins, and interaction between effects was also significant. In the case of κ -C, i -C and XG, concentration and interaction also produced a significant effect on all flow parameters. However, the effect of processing on apparent viscosity at 50 s^{-1} ($\eta_{\text{app},50}$) and consistency index (K) was not significant for mashed potatoes with added κ -C. No significant change in K and Bingham yield stress ($\sigma_{0\text{BM}}$) as a function of processing was exhibited for mashed potatoes with added i -C. Processing neither significantly affected $\eta_{\text{app},50}$, K and $\sigma_{0\text{BM}}$ for mashed potatoes with added XG. These results mean stabilization of texture in F/T samples by adding κ -C, i -C and XG gums at the concentration ranges used; they could be added when no significant change in texture is required in processed mashed potatoes, as compared with F counterparts.

In F mashed potatoes, $\eta_{\text{app},50}$ increased by adding 3 and 5 g kg^{-1} ALM pectin, whereas no significant change in K , $\sigma_{0\text{C}}$ and $\sigma_{0\text{BM}}$ as a function of concentration was exhibited for ALM pectin (Table 2). In F/T samples adding

$3\text{--}8 \text{ g kg}^{-1}$ ALM pectin increased $\eta_{\text{app},50}$, K , $\sigma_{0\text{C}}$ and $\sigma_{0\text{BM}}$ of mashed potatoes. The maximum rheological parameters measured corresponded to F/T samples containing 8 g kg^{-1} ALM pectin. Therefore, adding 1.5 g kg^{-1} ALM pectin did not increase significantly rheological properties in both F and F/T mashed potatoes. ALM pectins form gels in presence of divalent cations (mainly calcium) through associations between sequences of charged groups belonging to two different chains (egg-box binding) (Gilsenan, Richardson, & Morris, 2000). As mentioned above, mashed potatoes include potato starch (containing negatively charged phosphate groups), salt (NaCl), water and semi-skimmed in-bottle sterilized milk and therefore, calcium is present in these systems. Lack of effect on rheological properties associated with the lowest level of ALM pectin (1.5 g kg^{-1}) could be ascribed to that potato starch and ALM pectin may compete for added salt, available water and calcium. A large proportion of ions could be trapped by potato starch, so that more ions or higher levels of ALM pectin need to be added to the system

Table 2
Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on the rheological properties of mashed potatoes

System notation	Flow parameters				System notation	Flow parameters			
	Apparent viscosity at 50 s^{-1} , $\eta_{\text{app},50}$ (Pa s)	Consistency index, K (Pa s ⁿ)	Casson yield stress, σ_{0C} (Pa)	Bingham yield stress, σ_{0BM} (Pa)		Apparent viscosity at 50 s^{-1} , $\eta_{\text{app},50}$ (Pa s)	Consistency index, K (Pa s ⁿ)	Casson yield stress, σ_{0C} (Pa)	Bingham yield stress, σ_{0BM} (Pa)
F	3.85 ± 0.14a,b	117.00 ± 0.99a	84.26 ± 1.34a	155.00 ± 7.07a,b	F	3.85 ± 0.14a	117.00 ± 0.99a	84.26 ± 1.34a	155.00 ± 7.07a
F/T	4.03 ± 0.07a–c	131.70 ± 5.09b,c	95.52 ± 0.82b,c	179.50 ± 0.71c	F/T	4.03 ± 0.07a	131.70 ± 5.09b	95.52 ± 0.82a,b	179.50 ± 0.71a
F-ALM1.5	3.77 ± 0.11a	120.65 ± 6.86a	87.16 ± 13.60a,b	145.00 ± 14.14a	F-XG0.5	5.10 ± 0.02b	138.80 ± 1.41b	95.69 ± 0.66a,b	191.50 ± 0.71a
F-ALM3	4.43 ± 0.06c,d	117.25 ± 0.64a	85.24 ± 1.04a,b	157.00 ± 16.97a–c	F-XG1.5	7.37 ± 0.21d	164.50 ± 1.13c	107.00 ± 4.95b,c	290.50 ± 0.71b
F-ALM5	4.82 ± 0.06d	124.25 ± 3.04a,b	78.14 ± 1.66a	167.50 ± 3.54a–c	F-XG2.5	9.36 ± 0.09f	208.20 ± 1.98e	162.20 ± 1.41e	385.00 ± 7.07c
F-ALM8	4.28 ± 0.25b,c	115.05 ± 3.32a	89.03 ± 3.57a–c	163.50 ± 12.02a–c	F-XG5	9.15 ± 0.12f	214.85 ± 1.34e	147.20 ± 2.97d	355.00 ± 7.07c
F/T-ALM1.5	4.28 ± 0.09b,c	141.10 ± 1.13c	105.00 ± 5.23c	185.00 ± 8.49c	F/T-XG0.5	6.04 ± 0.12c	130.65 ± 1.34b	98.13 ± 1.90b	250.00 ± 9.90b
F/T-ALM3	6.21 ± 0.24e	173.65 ± 0.78d	126.25 ± 4.45d	273.00 ± 4.24d	F/T-XG1.5	8.07 ± 0.07e	156.50 ± 6.79c	115.90 ± 0.42c	275.00 ± 25.36b
F/T-ALM5	6.17 ± 0.09e	177.30 ± 1.70d	135.75 ± 1.63d	272.50 ± 3.54d	F/T-XG2.5	8.19 ± 0.20e	236.60 ± 3.54f	171.90 ± 10.47e	390.00 ± 1.41c
F/T-ALM8	9.00 ± 0.11f	233.30 ± 0.85e	166.00 ± 2.26e	404.00 ± 8.49e	F/T-XG5	8.24 ± 0.19e	192.45 ± 0.21	146.90 ± 1.56d	375.00 ± 14.14c
LSD (99%)	0.44	10.03	16.14	29.57	LSD (99%)	0.43	9.84	12.44	41.35
F	3.85 ± 0.14c,d	117.00 ± 0.99b	84.26 ± 1.34c	155.00 ± 7.07a,b	F	3.85 ± 0.14b	117.00 ± 0.99a	84.26 ± 1.34a	155.00 ± 7.07a,b
F/T	4.03 ± 0.07d,e	131.70 ± 5.09d	95.52 ± 0.82d	179.50 ± 0.71b,c	F/T	4.03 ± 0.07b,c	131.70 ± 5.09b	95.52 ± 0.82b	179.50 ± 0.71b,c
F-HM1.5	2.60 ± 0.04a	111.75 ± 1.63b	84.99 ± 2.50c	139.50 ± 0.71a	F-WP1.5	4.62 ± 0.32c,d	185.60 ± 4.38f	161.70 ± 0.66g	227.50 ± 10.61d
F-HM3	3.61 ± 0.12c	117.25 ± 0.21b	80.71 ± 1.52b,c	141.50 ± 2.12a	F-WP5	4.66 ± 0.39c,d	162.90 ± 0.99e	110.80 ± 4.95c,d	193.00 ± 4.24c
F-HM5	4.18 ± 0.06e	124.40 ± 0.42c	77.33 ± 2.90a,b	160.00 ± 7.07a,b	F-WP15	3.94 ± 0.10b	141.20 ± 0.85c	124.65 ± 1.41e	175.00 ± 7.07b,c
F-HM8	3.34 ± 0.05b	92.19 ± 2.47a	72.75 ± 1.34a	145.00 ± 4.24a	F-WP25	2.68 ± 0.09a	121.70 ± 1.70a	106.03 ± 2.97c	130.50 ± 0.71a
F/T-HM1.5	3.62 ± 0.00c	116.90 ± 0.99b	84.15 ± 2.06c	190.00 ± 14.14c,d	F/T-WP1.5	4.28 ± 0.30b,c	159.35 ± 0.07e	129.10 ± 1.90e	238.00 ± 9.90d,e
F/T-HM3	4.03 ± 0.08d,e	147.20 ± 0.57e	114.65 ± 1.34e	211.00 ± 1.41d	F/T-WP5	4.37 ± 0.13b,c	167.20 ± 1.84e	126.05 ± 0.42e	258.00 ± 1.41e
F/T-HM5	5.09 ± 0.02f	154.05 ± 1.06f	118.90 ± 0.14e,f	257.50 ± 17.68e	F/T-WP15	5.17 ± 0.21d	188.40 ± 4.53f	142.55 ± 10.47f	287.50 ± 17.68f
F/T-HM8	6.82 ± 0.11g	157.85 ± 2.33f	121.80 ± 0.99f	295.50 ± 6.36f	F/T-WP25	3.99 ± 0.02b,c	150.40 ± 1.13d	116.40 ± 1.56d	224.50 ± 4.95d
LSD (99%)	0.26	6.63	5.33	26.11	LSD (99%)	0.68	8.73	6.36	25.92

F	3.85±0.14a	117.00±0.99a	84.26±1.34a	155.00±7.07a	F	3.85±0.14a	117.00±0.99a	84.26±1.34a	155.00±7.07a
F/T	4.03±0.07a	131.70±5.09a	95.52±0.82b	179.50±0.71a,b	F/T	4.03±0.07a,b	131.70±5.09b	95.52±0.82c	179.50±0.71a,b
F-κ-C1.5	4.62±0.19b	162.60±6.86b	105.55±1.06c	199.50±28.99b	F-SC2.5	5.42±0.24c,d	161.65±1.77d	127.75±0.92h	206.00±1.41b,c
F-κ-C3	5.80±0.15c	198.20±0.64c	136.45±0.21d	244.00±8.49c	F-SC5	5.16±0.61b-d	147.20±1.56c	118.90±1.27f	207.50±3.54b,c
F-κ-C5	8.95±0.18g	264.55±3.04f,g	197.75±0.21h	367.00±5.66d	F-SC7.5	3.92±0.65a,b	137.45±0.78b	92.48±0.12b	150.00±14.14a
F-κ-C8	8.26±0.07f	225.50±3.32d,e	142.80±2.69d,e	331.00±12.73c	F-SC10	5.86±0.54c,d	122.85±1.77a	83.57±0.02a	210.50±0.71c,d
F/T-κ-C1.5	3.99±0.04a	128.10±1.13a	88.50±3.01a	162.50±3.54a	F/T-SC2.5	4.60±0.22a-c	133.50±1.84b	107.90±1.41d	239.50±13.44d
F/T-κ-C3	6.36±0.22d	249.75±0.78e,f	175.70±1.84f	345.00±7.07c,d	F/T-SC5	5.35±0.02c,d	148.90±0.99c	114.95±1.06e	270.50±0.71e
F/T-κ-C5	7.72±0.17e	219.05±1.70c,d	145.05±1.48e	336.00±1.41c,d	F/T-SC7.5	6.25±0.29d	152.10±0.28c	118.85±0.35f	285.00±7.07e
F/T-κ-C8	9.80±0.03h	287.25±0.85g	188.15±4.31g	445.00±7.07e	F/T-SC10	7.53±0.54e	160.55±0.07d	123.25±0.78g	325.00±21.21f
<i>LSD (99%)</i>	<i>0.45</i>	<i>24.51</i>	<i>6.66</i>	<i>35.74</i>	<i>LSD (99%)</i>	<i>1.27</i>	<i>6.39</i>	<i>2.98</i>	<i>30.84</i>
F	3.85±0.14a	117.00±0.99a	84.26±1.34a	155.00±7.07a					
F/T	4.03±0.07a	131.70±5.09b	95.52±0.82b	179.50±0.71a					
F- <i>i</i> -C1.5	6.52±0.29b	159.40±6.86c	132.90±2.26c	273.50±17.68b					
F- <i>i</i> -C3	9.49±0.21d	212.05±0.64d	166.45±0.92f	405.00±7.07d					
F- <i>i</i> -C5	9.82±0.20d	262.90±3.04g	180.95±0.49g	437.00±7.07d					
F- <i>i</i> -C8	12.57±0.17f	311.85±3.32h	215.35±1.34h	570.00±22.43e					
F/T- <i>i</i> -C1.5	6.80±0.01b	209.90±1.13d	154.95±5.73e	330.00±7.07c					
F/T- <i>i</i> -C3	8.65±0.27c	224.80±0.78e	145.10±1.70d	427.00±2.83d					
F/T- <i>i</i> -C5	8.18±0.17c	247.10±1.70f	174.30±1.27g	435.00±7.07d					
F/T- <i>i</i> -C8	11.17±0.15e	263.15±0.85g	180.35±0.49g	445.00±21.21d					
<i>LSD (99%)</i>	<i>0.59</i>	<i>10.33</i>	<i>6.66</i>	<i>53.24</i>					

Different letters in the same column for each biopolymer selected indicate significant differences, $P<0.01$.LSD, least significant difference. Values are given as mean values of four determinations.

than would be required for gelation of the hydrocolloid in an aqueous system.

In F samples, lower values on $\eta_{app,50}$ were detected when 1.5 or 8 g kg⁻¹ HM pectin was added, as compared with control. σ_{0C} decreased to the lowest values reported by adding 5 or 8 g kg⁻¹ HM pectin. No significant change in σ_{0BM} as a function of concentration was exhibited for HM pectin. The maximum consistency index, K , measured corresponded to F mashed potatoes containing 5 g kg⁻¹, whereas lower value on K was detected when 8 g kg⁻¹ HM pectin was added. In F/T mashed potatoes, $\eta_{app,50}$ increased by using 5 and 8 g kg⁻¹ HM pectin, whereas adding even lower levels of HM pectin (3–8 g kg⁻¹) increased K , σ_{0C} and σ_{0BM} of mashed potatoes. Results mean a disruptive effect in the F product by adding high levels of HM pectin, which could be caused by high degree of esterification, insufficient calcium or no amidation.

A previous work showed that in both F and F/T mashed, addition of HM pectin significantly increased drip losses as compared with controls. Drip losses are inversely associated with the water-holding capacity, suggesting a lower level of carbohydrate–water interactions in mashed potatoes with added HM pectin. In contrast, ALM pectin improved the water-holding capacity of both F and F/T mashed potatoes, which could be associated with the higher parameter values measured in samples with added ALM pectin in both states (Table 2). Increased water loss resulting from addition of pectin may be caused by its displacement from interchain spaces in the starch matrix as a result of the occupation of these spaces by the hydrocolloid (Liehr & Kuliche, 1996).

In the F/T samples, adding 3–8 g kg⁻¹ ALM and HM pectins increased rheological properties as compared with fresh counterparts. This result evidences that much stronger structures are obtained when mashed potatoes with added pectins are frozen and thawed. This fact could be attributed to that during freezing, pectins chains are forced to align and associate by conversion of water to ice crystals, with the forced associations surviving on thawing and causing strengthening of the normal structure. Such mechanism has been proposed for frozen and thawed solutions of xanthan, although in absence of any other polymer (Giannouli & Morris, 2003). In this work, it has been found that added pectins were the hydrocolloids that most clearly thickened processed mashed potatoes as compared to F counterparts. However, more studies are needed to elucidate how either pectin might exert the same effects on F/T mashed potatoes as a consequent decrease in the extent of the conversion of water to ice should be expected in the samples with added HM pectin.

In F mashed potatoes, $\eta_{app,50}$, K , σ_{0C} and σ_{0BM} increased by adding 1.5–8 g kg⁻¹ κ -C, reaching the highest values by adding 5 g kg⁻¹ κ -C. In F/T samples, there was no significant difference in $\eta_{app,50}$, K , and σ_{0BM} for κ -C at 1.5 g kg⁻¹ as compared with F/T control. However, adding higher levels of κ -C (3–8 g kg⁻¹) increased $\eta_{app,50}$, K , σ_{0C} and σ_{0BM} of mashed potatoes. Higher values on these

parameters were detected when 8 g kg⁻¹ κ -C was added, as compared with F/T control. The only F/T samples with higher parameter values than their fresh counterparts were the ones with added κ -C at a concentration of 8 g kg⁻¹. In both F and F/T samples, i -C exhibited a proportional increase in K and σ_{0BM} within the concentration range of 1.5–8 g kg⁻¹ (Table 2). Also, in F samples a proportional increase in $\eta_{app,50}$ and σ_{0C} was exhibited for i -C from 1.5 to 8 g kg⁻¹.

Carrageenans are largely used as additives frequently in combination with starches, such as native maize starch, in gelled dairy desserts (Faria-Tischer, Nosedá, Freitas, Sierakowski, & Duarte, 2006). κ - and i -carrageenans are considered the most suitable hydrocolloids for commercial dairy products because of their ability to combine into double helices and to interact with casein to form network structures (Tárrega et al., 2006). However, the formation of a carrageenan–casein network cannot be expected in mashed potatoes containing denatured milk protein, and therefore cannot be associated with the large increase in the structure's strength produced by addition of either carrageenan. As found for ALM pectin, addition of both carrageenans improved the water-holding capacity of both F and F/T mashed potatoes. The reason why the increase of flow parameter values was greatest in samples with added κ -C and i -C could be a combination of the ability of both carrageenans to immobilize water and their ability to combine into double helices.

On the other hand, it has been found that addition of starches accelerates gelation of κ -C, possibly due to coupling effects between κ -C and soluble starch molecules, and that gelation of i -C is retarded by the addition of rigid starch granules or accelerated when soluble granules of starch are added (Faria-Tischer et al., 2006). The positive effect on the rheological properties associated with κ - and i -C could be caused by the presence of potato starch resulting in a decisive synergistic effect and contributing to enhance intermolecular binding. Results obtained suggest potato amylase–carrageenan interactions at 1.5–8 g kg⁻¹ of κ - and i -C. Besides, a stronger synergistic effect has been reported in κ -C/denatured soy protein systems which were associated with higher incompatibility due to thermal denaturation of the protein (Baeza, Carp, Pérez, & Pilosof, 2002). Therefore, increase of structural strength in samples with added κ -C could also be ascribed to interactions between anionic sulphated polysaccharide and denatured milk protein present in the mashed potatoes. The fact that protein denaturation enhances the synergistic effect of the gelling behaviour of κ -C could reflect both an increase in thermodynamic incompatibility due to the excluded volume effect and formation of an electrostatic complex as more charged groups on the surfaces of the biopolymers became exposed. On the other hand, i -C exhibited significantly higher $\eta_{app,50}$, σ_{0C} and σ_{0BM} compared to κ -C, which might be associated with presence of calcium enhancing gelation of iota-carragenan. Gelation of i -C is enhanced mainly by calcium,

whereas κ -C by potassium (DeFreitas, Sebranek, Olson, & Carr, 1997).

In F mashed potatoes, when $0.5\text{--}5\text{ g kg}^{-1}$ XG was added a significant increase on $\eta_{\text{app},50}$ and K was observed. Adding 0.5 g kg^{-1} XG did not significantly increase yield stresses in F samples. However, either σ_{0C} or σ_{0BM} increased by adding higher levels of XG, until they reach the highest values by adding 2.5 g kg^{-1} XG. In F/T mashed potatoes, all the rheological properties significantly increased by using $1.5\text{--}5\text{ g kg}^{-1}$ XG. Adding 0.5 g kg^{-1} XG also significantly increased $\eta_{\text{app},50}$ and σ_{0BM} in F/T samples, as compared with F/T control. When mashed potatoes with added XG were frozen and thawed, exhibited a proportional increase in $\eta_{\text{app},50}$ within the concentration range of $0.5\text{--}5\text{ g kg}^{-1}$ (Table 2), although $\eta_{\text{app},50}$ value in samples containing 5 g kg^{-1} was not significantly ($P \leq 0.01$) higher than the value corresponding to samples containing 1.5 g kg^{-1} . Therefore, the addition of XG to F and F/T samples significantly increased the structure's strength, i.e. had the effect of thickening the mashed potatoes. Also, XG improved the water-holding capacity of both F and F/T mashed potatoes (data not shown). As found for either carrageenan, in XG-mashed potatoes systems, a synergistic effect occurred between potato starch and negatively charged XG resulting in an improvement in solid character and reinforcing the three-dimensional network structures in mashed potatoes. When XG was added at 5 g kg^{-1} , an increase in rheological properties was not observed as compared to samples added with lower levels of XG ($1.5\text{--}2.5\text{ g kg}^{-1}$). The repelling forces between negatively charged phosphate groups on the anionic potato starch granules and negative charges on the XG molecules could be the cause.

In fresh samples, $\eta_{\text{app},50}$ and σ_{0BM} increased by adding 1.5 and 5 g kg^{-1} WP, as compared with control. Adding $1.5\text{--}15\text{ g kg}^{-1}$ WP increased K in mashed potatoes. Adding $1.5\text{--}25\text{ g kg}^{-1}$ WP increased σ_{0C} in the F samples. The maximum $\eta_{\text{app},50}$, K , σ_{0C} and σ_{0BM} measured corresponded to F mashed containing 1.5 g kg^{-1} WP. In F/T mashed potatoes, $\eta_{\text{app},50}$ of samples containing 15 g kg^{-1} WP was significantly higher than $\eta_{\text{app},50}$ corresponding to F/T control, whereas adding $1.5\text{--}25\text{ g kg}^{-1}$ WP increased K , σ_{0C} and σ_{0BM} values in F/T samples. Maximum latter parameter values also corresponded to samples containing 15 g kg^{-1} WP. In F mashed potatoes, adding 2.5 , 5 and 10 g kg^{-1} SC increased $\eta_{\text{app},50}$ and σ_{0BM} . In turn, adding 2.5 , 5 and 7.5 g kg^{-1} SC increased K and σ_{0C} , but these parameter values in samples containing 10 g kg^{-1} SC were significantly lower than those corresponding to F control, indicating a disruptive effect by adding the highest level of SC. In F/T mashed potatoes, addition of $2.5\text{--}10\text{ g kg}^{-1}$ SC increased significantly $\eta_{\text{app},50}$ and K values, as well as both yield stresses. Only $\eta_{\text{app},50}$ and K values of mashed containing 2.5 g kg^{-1} were not significantly higher than values corresponding to F/T control.

Depending on the aqueous environmental conditions and the distribution of the different kinds of groups (charged,

hydrophobic, hydrogen bonding, etc.), the overall protein–polysaccharide interaction may be net attractive or net repulsive (Dickinson, 1998). WP and SC thickened the F mashed potatoes mainly when added at levels of 1.5 and $2.5\text{--}7\text{ g kg}^{-1}$ respectively, evidencing synergistic effects and intermolecular cross-links between potato starch and milk proteins. These results might be due to excluded volume effects that increased the effective concentration of potato starch and electrostatic interactions between protein–potato starch in the mashed potatoes. The reduction of rheological properties associated with higher levels of WP ($5\text{--}25\text{ g kg}^{-1}$) and SC (10 g kg^{-1}) could be caused because the proteins were no longer fully soluble and did not participate in matrix formation or by phase separation. In the F/T samples, also adding 15 and 25 g kg^{-1} WP and 7.5 and 10 g kg^{-1} SC increased $\eta_{\text{app},50}$, K , σ_{0C} and σ_{0BM} , as compared with fresh counterparts, suggesting stronger protein–starch interactions by conversion of solvent to ice crystals.

Several authors have recently studied phase separation in milk protein (colloidal casein) and polysaccharides mixtures (Bourriot, Garnier, & Doublier, 1999; de Bont, van Kempen, & Vreeker, 2002; Schorsch, Jones, & Norton, 1999). Depending on processing conditions, WP gel structures range from highly interconnected particle networks to free-flowing microgel spheres, clearly distinct from the fine-stranded gel observed in the absence of anionic hydrocolloid (Syrbe, 1997). Elementary studies on the mixing behaviour of SC solutions with various anionic and non-anionic polysaccharides show that incompatibility is indeed very pronounced in these systems (Syrbe, Fernandes, Dannenberg, Bauer, & Klostermeyer, 1995, 1998). The different behaviour observed with the two proteins would be related to their water absorption capacity. Presence of WP did not reduce syneresis in both F and F/T mashed potatoes, whereas SC did. It is unclear how WP might exert the effects reported in this study, although a role in increased syneresis produced by molecular aggregation, for example through hydrogen bonding is conceivable (Downey, 2003).

With respect to the steady shear and yield stress data measured in F and F/T mashed potatoes, one high correlation was found between the $\eta_{\text{app},50}$, σ_{0C} and K values for most of the samples tested. The high correlation between $\eta_{\text{app},50}$ and K could be associated with the presence of a shift from a viscoelastic regime to a purely viscous one as found for selected gum solutions, since K is the shear stress at a shear rate of 1.0 s^{-1} (Yaseen, Herald, Aramouni, & Alavi, 2005). Addition of dairy proteins only slightly increased the K values of the mashed potatoes as compared to controls. The presence of a yield stress in the flow of the samples could account for the fact that K values were higher in the mashed potatoes with added hydrocolloids. A possible explanation for the differences between σ_{0C} and σ_{0BM} behaviour is that the accuracy of the direct extrapolation method is largely dependent on the availability and reliability of the experimental flow data at sufficiently low shear rates (Canet et al., 2005).

3.3. Effect of biopolymers addition and freezing and thawing processes on colour of mashed potatoes

Table 3 shows results of multiple range tests for interaction between biopolymer concentration and freezing/thawing on colour parameters of mashed potatoes as compared to F and F/T controls. Either biopolymer concentration or processing and interaction significantly affected ($P \leq 0.01$) parameters a^* and YI in the samples

with added either pectins or carragenan. Processing had a non-significant effect on a^* value of samples with added WP protein. Neither processing significantly affected the YI value of mashed with added XG and either protein.

The parameter a^* of F control was -7.39 . In F samples, adding lower levels of ALM pectin and i -C ($1.5\text{--}3\text{ g kg}^{-1}$) decreased a^* value as compared with control. Also, a^* colour attribute of F samples decreased by adding $1.5\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ HM pectin or κ -C. Conversely, a^* values

Table 3
Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on the colour parameters of mashed potatoes

System notation	Colour parameters		System notation	Colour parameters	
	a^*	YI		a^*	YI
F	$-7.39 \pm 0.06d$	$27.95 \pm 0.33b,c$	F	$-7.39 \pm 0.06a$	$27.95 \pm 0.33a$
F/T	$-6.95 \pm 0.12e$	$27.91 \pm 0.19b,c$	F/T	$-6.95 \pm 0.12c$	$27.91 \pm 0.19a$
F-ALM1.5	$-7.61 \pm 0.05b,c$	$27.31 \pm 0.30a,b$	F-XG0.5	$-7.29 \pm 0.08a$	$29.86 \pm 0.69b,c$
F-ALM3	$-8.00 \pm 0.02a$	$26.59 \pm 0.43a$	F-XG1.5	$-7.16 \pm 0.06b$	$29.42 \pm 0.66b$
F-ALM5	$-7.48 \pm 0.13c,d$	$27.06 \pm 0.59a,b$	F-XG2.5	$-6.80 \pm 0.03d$	$30.48 \pm 0.31b,c$
F-ALM8	$-7.52 \pm 0.13c,d$	$28.63 \pm 0.87c$	F-XG5	$-6.48 \pm 0.03e$	$29.91 \pm 0.85b,c$
F/T-ALM1.5	$-7.03 \pm 0.13e$	$27.35 \pm 0.20a,b$	F/T-XG0.5	$-7.13 \pm 0.07b$	$30.34 \pm 1.00b,c$
F/T-ALM3	$-7.73 \pm 0.04b$	$30.34 \pm 0.78d$	F/T-XG1.5	$-6.73 \pm 0.03d$	$29.52 \pm 0.38b$
F/T-ALM5	$-6.60 \pm 0.09f$	$30.41 \pm 0.08d$	F/T-XG2.5	$-6.48 \pm 0.03e$	$30.81 \pm 0.14c$
F/T-ALM8	$-6.66 \pm 0.08f$	$31.19 \pm 0.21d$	F/T-XG5	$-6.82 \pm 0.03d$	$29.40 \pm 0.24b$
LSD (99%)	0.18	0.92	LSD (99%)	0.12	1.08
F	$-7.39 \pm 0.06c$	$27.95 \pm 0.33b$	F	$-7.39 \pm 0.06a$	$27.95 \pm 0.33a$
F/T	$-6.95 \pm 0.12d$	$27.91 \pm 0.19b$	F/T	$-6.95 \pm 0.12b$	$27.91 \pm 0.19a$
F-HM1.5	$-7.73 \pm 0.03b$	$29.35 \pm 0.56c$	F-WP1.5	$-6.44 \pm 0.08d-f$	$31.45 \pm 0.85d,e$
F-HM3	$-7.81 \pm 0.06b$	$27.92 \pm 0.15b$	F-WP5	$-6.59 \pm 0.05c,d$	$28.98 \pm 0.61b$
F-HM5	$-8.02 \pm 0.05a$	$26.76 \pm 0.16a$	F-WP15	$-6.38 \pm 0.08e,f$	$30.98 \pm 0.39c,d$
F-HM8	$-7.83 \pm 0.03b$	$28.02 \pm 0.21b$	F-WP25	$-6.57 \pm 0.03c,d$	$31.76 \pm 0.31d-f$
F/T-HM1.5	$-6.75 \pm 0.11e,f$	$29.96 \pm 0.37d$	F/T-WP1.5	$-6.66 \pm 0.10c$	$30.20 \pm 0.24c$
F/T-HM3	$-6.67 \pm 0.05f$	$28.84 \pm 0.21c$	F/T-WP5	$-6.63 \pm 0.11c$	$28.20 \pm 0.16a,b$
F/T-HM5	$-6.70 \pm 0.07f$	$30.54 \pm 0.22e$	F/T-WP15	$-6.35 \pm 0.10f$	$32.21 \pm 0.52e,f$
F/T-HM8	$-6.85 \pm 0.02d,e$	$30.90 \pm 0.13e$	F/T-WP25	$-6.54 \pm 0.04c-e$	$32.49 \pm 0.25f$
LSD (99%)	0.14	0.55	LSD (99%)	0.16	0.85
F	$-7.39 \pm 0.06c$	$27.95 \pm 0.33b,c$	F	$-7.39 \pm 0.06a$	$27.95 \pm 0.33a$
F/T	$-6.95 \pm 0.12d$	$27.91 \pm 0.19b,c$	F/T	$-6.95 \pm 0.12b$	$27.91 \pm 0.19a$
F- κ -C1.5	$-7.80 \pm 0.02b$	$28.56 \pm 0.55c,d$	F-SC2.5	$-6.00 \pm 0.14f$	$29.70 \pm 0.53b$
F- κ -C3	$-8.030 \pm 0.06a$	$26.46 \pm 0.75a$	F-SC5	$-6.18 \pm 0.06e$	$27.75 \pm 0.87a$
F- κ -C5	$-7.74 \pm 0.05b$	$26.99 \pm 0.34a,b$	F-SC7.5	$-6.39 \pm 0.03c$	$29.16 \pm 1.09b,c$
F- κ -C8	$-7.87 \pm 0.10b$	$28.84 \pm 0.65c,d$	F-SC10	$-6.36 \pm 0.05c,d$	$28.63 \pm 0.57a-c$
F/T- κ -C1.5	$-7.05 \pm 0.13d$	$28.68 \pm 0.93c,d$	F/T-SC2.5	$-6.12 \pm 0.02e,f$	$28.23 \pm 0.12a,b$
F/T- κ -C3	$-6.67 \pm 0.05e$	$28.82 \pm 0.06c,d$	F/T-SC5	$-6.00 \pm 0.08f$	$29.16 \pm 0.47b,c$
F/T- κ -C5	$-6.74 \pm 0.08e$	$29.14 \pm 0.17e$	F/T-SC7.5	$-6.21 \pm 0.15d,e$	$31.05 \pm 0.47c$
F/T- κ -C8	$-6.44 \pm 0.03f$	$28.95 \pm 0.17d$	F/T-SC10	$-5.76 \pm 0.04g$	$29.08 \pm 0.20b,c$
LSD (99%)	0.15	0.97	LSD (99%)	0.17	1.10
F	$-7.39 \pm 0.06b$	$27.95 \pm 0.33b-d$			
F/T	$-6.95 \pm 0.12e,f$	$27.91 \pm 0.19b,c$			
F- i -C1.5	$-7.96 \pm 0.03a$	$27.00 \pm 0.41a,b$			
F- i -C3	$-8.11 \pm 0.06a$	$26.45 \pm 1.32a$			
F- i -C5	$-7.06 \pm 0.02c-e$	$27.69 \pm 0.97a-c$			
F- i -C8	$-6.84 \pm 0.02f$	$28.91 \pm 1.28c,d$			
F/T- i -C1.5	$-7.14 \pm 0.14c$	$29.31 \pm 0.34d$			
F/T- i -C3	$-7.17 \pm 0.02c$	$28.29 \pm 0.44b-d$			
F/T- i -C5	$-7.12 \pm 0.08c,d$	$30.98 \pm 0.23e$			
F/T- i -C8	$-6.98 \pm 0.12d-f$	$28.60 \pm 0.22c,d$			
LSD (99%)	0.16	1.39			

Different letters in the same column for each biopolymer selected indicate significant differences, $P < 0.01$.

LSD, least significant difference. Values are given as mean value of eight determinations.

increased significantly by adding $1.5\text{--}5\text{ g kg}^{-1}$ XG, $1.5\text{--}25\text{ g kg}^{-1}$ WP or $2.5\text{--}10\text{ g kg}^{-1}$ SC. These results mean that addition of either pectin or carragenan increased the greenness of F mashed potatoes, whereas addition of XG or either protein caused loss of greenness. The parameter a^* of F/T control was -6.95 , which was significantly lower than a^* value of F control. In F/T samples, a^* colour attribute increased by adding $5\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ ALM pectin, $1.5\text{--}5\text{ g kg}^{-1}$ HM pectin, $3\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ κ -C, $1.5\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ XG, $1.5\text{--}25\text{ g kg}^{-1}$ WP or $2.5\text{--}10\text{ g kg}^{-1}$ SC. This loss of greenness in the frozen samples might be partly due to greater dehydration during final microwave thawing, because the fissures formed by the growth of ice crystals during freezing favour the release of water, and also partly to the fact that microwave thawing, for 20 min, gives the samples some colour. In contrast, in F/T samples also a^* value decreased by adding $1.5\text{--}5\text{ g kg}^{-1}$ i -C.

As can be seen, there was no significant difference between YI values corresponding to controls. YI increased significantly when the mashed potatoes with added biopolymers were frozen and thawed, probably because microwave thawing gave the samples some colour as indicated above. Biopolymer concentration effect was more significant in F/T samples than in F ones. In processed samples, YI increased by adding $3\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ ALM pectin, $1.5\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ HM pectin, 5 and 8 g kg^{-1} κ -C, 1.5 and 5 g kg^{-1} i -C, $1.5\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$ XG, 1.5 , 5 and 25 g kg^{-1} WP or $5\text{--}10\text{ g kg}^{-1}$ SC. Comparison of these results shows that addition of biopolymers to mashed potatoes affected the green component of colour more than the yellow component, and that colour was affected less by XG or WP than by the other ingredients added. Despite these significant changes, it is convenient to note that differences should not be of great importance, considering that a consumer presented with mashed potato that has been frozen or has added ingredients is unlikely to have a fresh sample with which to compare it.

3.4. Sensory analysis

Figs. 2 and 3 show radar plots constructed to represent perceived sensory texture attributes. In mashed potatoes with added ALM (Figs. 2a and b) and HM (Figs. 2c and d), panellists distinguished significantly between F/T control and the rest of the samples as regards consistency, adhesiveness and fibrousness. F/T control scored highest for texture attributes mentioned, whereas F/T-ALM8 and F/T-HM8 scored lowest for consistency and adhesiveness and presented a softer mouthfeel. Thickening effect was not detected by panellists in the mashed potatoes with added pectins at the highest concentration. Conversely, $\eta_{\text{app},50}$, K , σ_{0C} and σ_{0BM} for F/T-ALM8 and F/T-HM8 samples were all significantly higher than for F/T control or any of the other mashed potatoes with lower concentrations of added pectins (Table 2). This means that matching these rheological properties is not a sufficient condition to set either the consistency (thickness) or the adhesiveness

scores of mashed potatoes with added pectins. In the case of creaminess, panellists distinguished significantly between F-ALM3 and the rest of F samples (Fig. 2a), which scored higher. Creaminess decreased in the F/T samples with added pectins as compared to their fresh counterparts, although both F/T-ALM8 and F/T-HM8 samples (Figs. 2b and d) scored higher for creaminess than F/T control. This result suggests that increasing viscosity raises panel scores for creaminess, suggesting that $\eta_{\text{app},50}$ could be a predominant factor influencing the creaminess perception in samples with added pectins. Mela, Langley, and Martin (1994) showed that emulsion viscosity strongly influences the perception of emulsion creaminess. In F/T samples, addition of ALM pectin (Fig. 2b) produced less fibrous mashed potatoes, whereas differences in fibrousness between F/T control and the rest of the frozen samples with added HM were non-significant (Fig. 2d). As regards appearance attributes, F control scored higher for authentic colour and shine than the rest of the samples, suggesting that panellists detected loss of greenness and increased yellowness when samples were processed. Differences between all the samples as regards off-taste were non-significant, indicating that addition of pectins did not produce an unpleasant taste.

In mashed potatoes with added κ -C (Figs. 2e and f) and i -C (Figs. 2g and h), panellists scored F- κ -C5, F- κ -C8, F- i -C3, F- i -C5 and F- i -C8 samples higher for consistency and adhesiveness than F control. In the F/T samples with added κ -C (Fig. 2e), scores for consistency and adhesiveness increased with increasing concentration, but were lower than in F/T control. Panellists also scored F/T- i -C5 and F/T- i -C8 samples significantly higher for consistency and adhesiveness than F/T control. They awarded high scores to F samples with either carrageenan added (Figs. 2e and g) for creaminess, which was lower in their F/T counterparts although mostly higher than in the F/T control. Also, except when κ -C was added at 8 g kg^{-1} (Fig. 2f) and i -C added at 1.5 g kg^{-1} (Fig. 2h), panellists scored the F/T mashed potatoes with added carrageenan lower for fibrousness than F/T control. There seemed to be a stronger correlation between rheological properties measured, e.g. $\eta_{\text{app},50}$ (Table 2), and panel scores for consistency, adhesiveness and creaminess, suggesting that $\eta_{\text{app},50}$ could be a factor influencing perception of these texture attributes in mashed potatoes with added carrageenans. As regards appearance and taste attributes, panellists scored highest F control for authentic colour, shine, sweetness and authentic taste, although the differences between F control and most of the samples with added carrageenans were non-significant.

In both F and F/T mashed potatoes with added XG (Figs. 3a and b), panellists scored samples with 0.5 and 1.5 g kg^{-1} added xanthan significantly higher for creaminess than controls. The maximum creaminess measured corresponded to F/T-XG0.5 (Fig. 3b). On the other hand, panellists scored F-XG0.5, F-XG1.5, F/T-XG0.5 and F/T-XG1.5 lower for consistency and adhesiveness than their

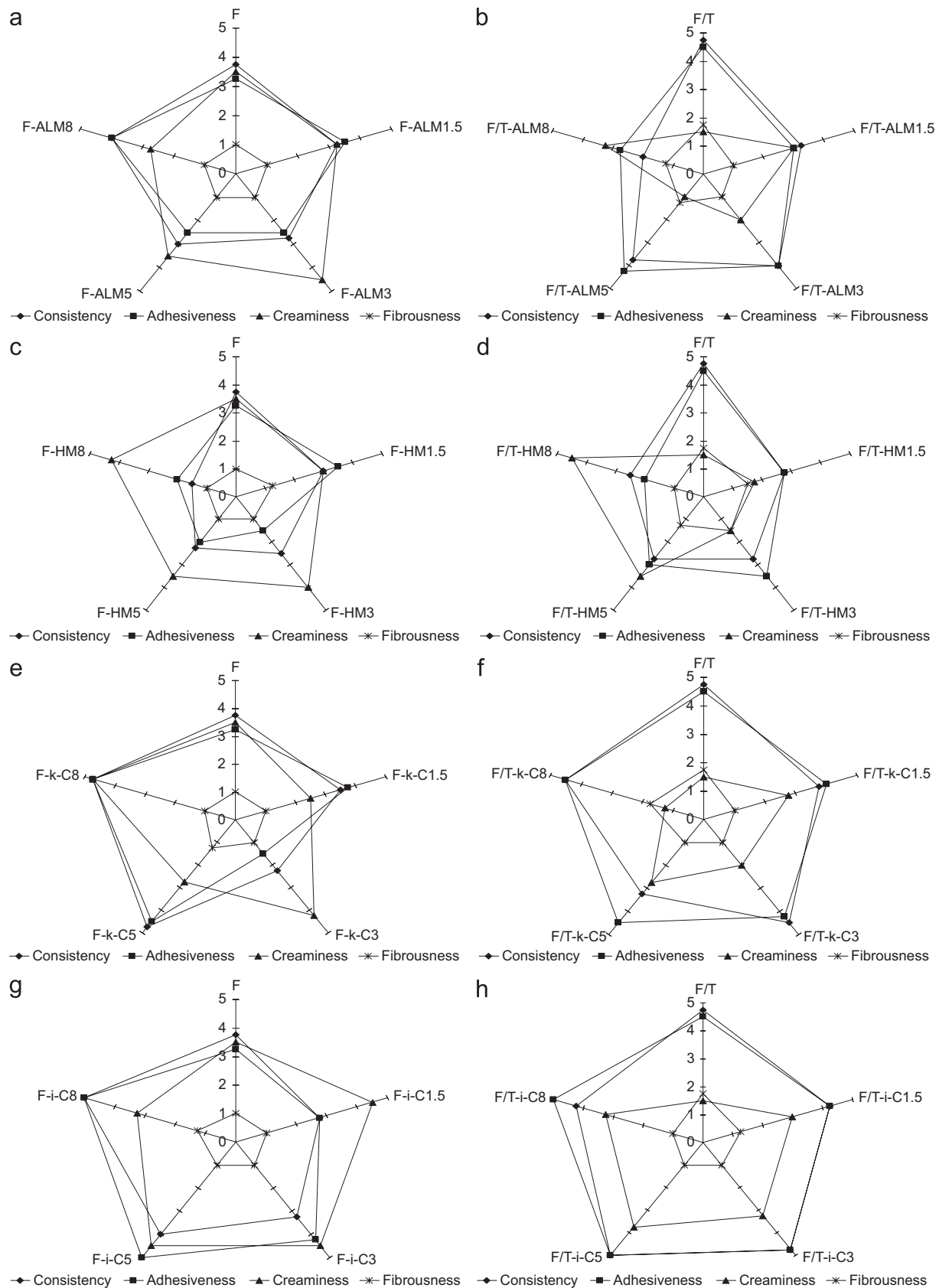


Fig. 2. Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on the texture sensory attributes of mashed potatoes with added pectins and carrageenans. Identification of system notation in Table 1.

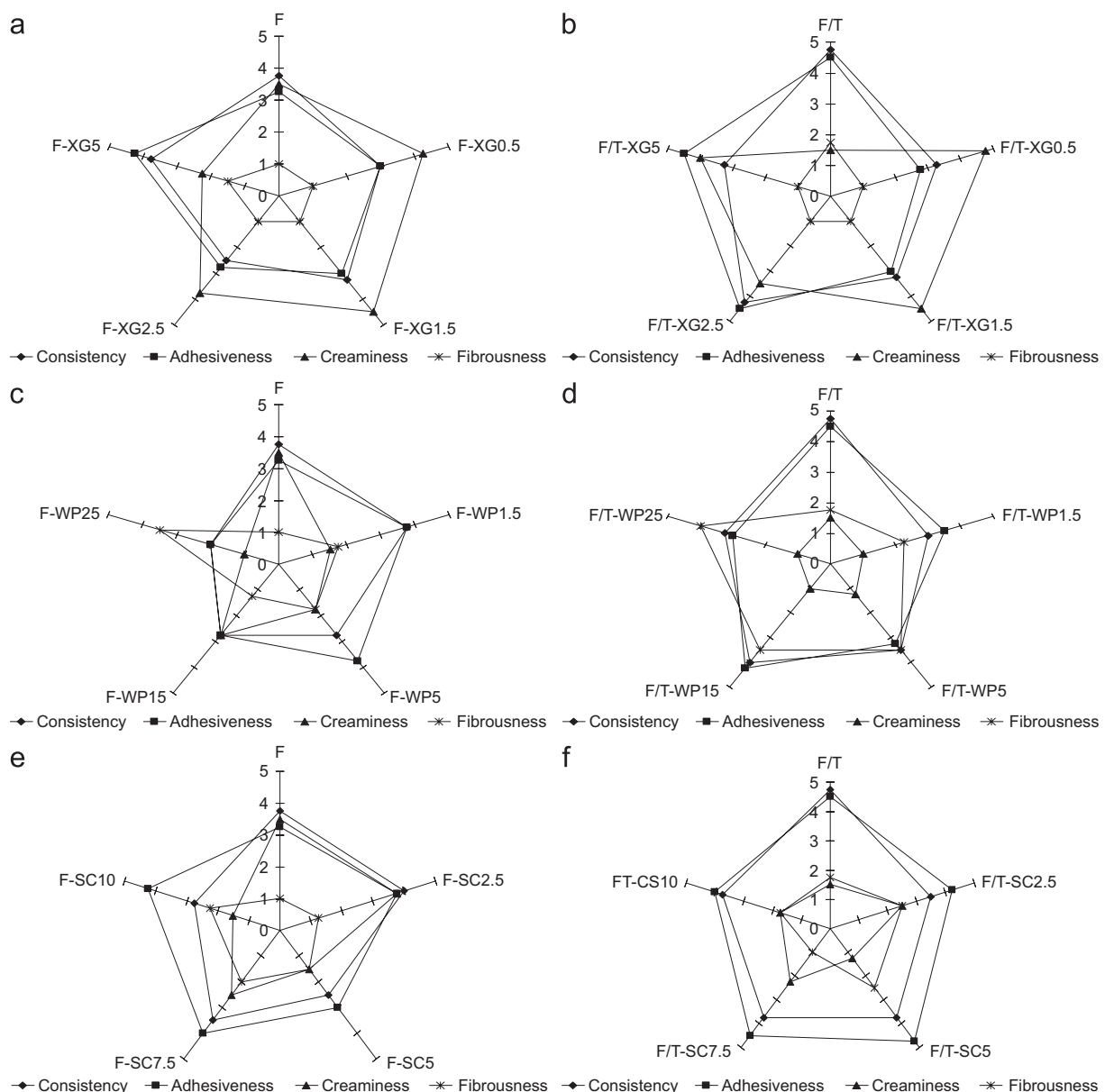


Fig. 3. Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on the texture sensory attributes of mashed potatoes with added xanthan gum and dairy proteins. Identification of system notation in Table 1.

respective controls. This together with rheological data would seem to indicate that $\eta_{app,50}$ could also be a principal factor influencing creaminess in mashed potatoes with added XG, mainly at concentrations up to 1.5 g kg^{-1} . Also, F/T samples with added XG scored lower for fibrousness than its respective control (Fig. 3b). Panellists detected no effect of XG concentration or processing on appearance attributes, indicating that loss of greenness and increased yellowness (Table 3) in the samples with added XG was not detect by the panellists. Panellists scored F control significantly highest for sweetness.

In both F and F/T samples, fibrousness increased and consistency, adhesiveness and creaminess decreased with increasing WP concentration (Figs. 3c and d). In general terms, panellists scored F/T samples with added WP higher

for fibrousness and lower for creaminess than the rest. Addition of WP produced fibrous-like structures, which were detected by panellists. Analogously, in F samples, fibrousness increased with increasing SC concentration (Fig. 3e), whereas panellists perceived higher fibrousness than in F/T control only in F/T samples with 2.5 and 5 g kg^{-1} added SC (Fig. 3f). Also, creaminess decreased with freezing and thawing in the samples with added SC, and most of the panellists scored the F/T samples highest for adhesiveness (Fig. 3f), a fact that they ascribed to perceived stickiness. Mainly, panellists found that addition of WP in any concentration produced an unpleasant taste and addition of 7.5 and 10 g kg^{-1} SC conferred an unfamiliar taste and odour on the mashed potatoes. Binding of flavour compounds and reduction of taste

perception by casein and WPs have been previously reported (Koksoy & Kilic, 2004).

4. Conclusions

Concentration and processing dependency of rheological properties were determined for adding selected biopolymers in mashed potatoes. Taking data overall, rheological properties were highest when *i*-C was used, followed by κ -C, XG, ALM pectin, SC, WP and HM pectin in that order. Effects were highly dependent either on type and level of biopolymer added or on freezing and thawing. When used in sufficient concentration ($3\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$), ALM and HM pectins exhibited thickening properties, enhancing intermolecular binding after freezing and thawing. Carrageenans and XG exerted a greater effect on rheological behaviour of both F and F/T mashed potatoes. Mashed potatoes with added *i*-C exhibited significantly higher $\eta_{\text{app},50}$, σ_{0C} and σ_{0BM} compared to κ -C and XG. Moreover, addition of ($1.5\text{--}8\text{ g kg}^{-1}$) *i*-C caused a proportional increase in K and σ_{0BM} in both F and F/T samples. Mashed potatoes with added κ -C, *i*-C and XG were less affected by processing, highlighting their promising use to stabilize rheological properties of frozen/thawed mashed potatoes, as compared with fresh samples. When dairy proteins were added, a thickening effect was detected mainly by adding 1.5 g kg^{-1} WP to F samples, 15 g kg^{-1} WP to F/T ones, as well as $2.5\text{--}7.5\text{ g kg}^{-1}$ SC to both mashed potatoes. However, panellists scored both F and F/T mashed potatoes with added dairy proteins unacceptable as regards pleasantness to taste. Therefore, more research is needed before recommending addition of dairy proteins to mashed potatoes. Conversely, both F and F/T mashed potatoes with 0.5 and 1.5 g kg^{-1} added XG were preferred for sensory purposes due to their creamy mouthfeel. And finally, the authors are researching into mixtures of different biopolymers to achieve optimum effects.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Spanish Ministry of Education and Science for financial support (AGL2004-01780) and Premium Ingredients, S.L. for donating ingredients. Author C Fernández wishes to thank the CAM for the fellowship awarded for her doctoral thesis.

References

- Alvarez, M. D., Canet, W., & Fernández, C. Effect of modified starch concentration and freezing and thawing rates on properties of mashed potatoes (cv. Kennebec). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 1108–1122.
- Alvarez, M. D., Fernández, C., & Canet, W. (2004). Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. *European Food Research & Technology*, 218, 544–553.
- Alvarez, M. D., Fernández, C., & Canet, W. (2005). Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 2327–2340.
- Baeza, R. I., Carp, D. J., Pérez, O. E., & Pilosof, A. M. R. (2002). κ -Carrageenan–protein interactions: Effect of proteins on polysaccharide gelling and textural properties. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 35, 741–747.
- Bagley, E. G., & Christianson, D. D. (1982). Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity: Effect of cooking time, temperature and concentration. *Journal of Texture Studies*, 13, 115–126.
- BeMiller, J. N., & Whistler, R. L. (1996). Carbohydrates. In O. R. Fennema (Ed.), *Food chemistry* (3rd ed., pp. 157–224). New York: Marcel Dekker, pp.
- Bistany, K. L., & Kokini, J. L. (1983). Dynamic viscoelastic properties of foods in texture control. *Journal of Rheology*, 27(6), 605–620.
- Bolliger, S., Wildmoser, H., Goff, H. D., & Tharp, B. W. (2000). Relationship between ice cream mix viscoelasticity and ice crystal growth in ice cream. *International Dairy Journal*, 10, 791–797.
- Bourne, M. C. (2002). *Food texture and viscosity: Concept and measurement* (p. 78). New York: Academic Press.
- Bourriot, S., Garnier, C., & Doublier, J.-L. (1999). Phase separation, rheology and microstructure of micellar casein–galactomannan mixtures. *Food Hydrocolloids*, 13(1), 43–49.
- Canet, W., Alvarez, M. D., Fernández, C., & Luna, P. (2005). Comparisons of methods for measuring yield stresses in potato puree: Effect of temperature and freezing. *Journal of Food Engineering*, 68, 143–153.
- CIE. (1978). Recommendations on uniform colour spaces–colour difference equations, psychometric colour terms. Supplement no. 2 to CIE Publication no. 15(E-1-3.1) 1971/(TC-1-3). CIE, Paris.
- Da Silva, J. A. L., & Rao, M. A. (1992). Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In M. A. Rao, & J. F. Steffe (Eds.), *Viscoelastic properties of foods* (pp. 285–315).
- de Bont, P. W., van Kempen, G. M. P., & Vreeker, R. (2002). Phase separation in milk protein and amylopectin systems. *Food Hydrocolloids*, 16, 127–138.
- DeFreitas, Z., Sebranek, J. G., Olson, D. G., & Carr, J. M. (1997). Carrageenan effects on salt-soluble meat proteins in model systems. *Journal of Food Science*, 62, 539–543.
- Dickinson, E. (1998). Stability and rheological implications of electrostatic milk protein–polysaccharide interactions. *Trends in Food Science & Technology*, 9, 347–354.
- Downey, G. (2003). Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed pureed cooked potatoes: Some introductory studies. *International Journal of Food Science & Technology*, 38, 857–868.
- Faria-Tischer, P. C. S., Nosedá, M. D., Freitas, R. A., Sierakowski, M. R., & Duarte, M. E. R. (2006). Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches. *Carbohydrate Polymers*, 65, 49–57.
- Ford, L. D., Borwankar, R., Martín, R. W., Jr., & Holcomb, D. N. (1997). Dressings and sauces. In S. E. Friberg, & K. Larsson (Eds.), *Food emulsions* (pp. 361–412). New York: Marcel Dekker.
- Francis, F. J., & Clydesdale, F. M. (1975). *Food colorimetry: Theory and applications*. Westport, CT: The AVI Publishing Company, Inc.
- Giannouli, P., & Morris, E. R. (2003). Crioelation of xanthan. *Food Hydrocolloids*, 17, 495–501.
- Gilsenan, P. M., Richardson, R. K., & Morris, E. R. (2000). Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin. *Carbohydrates Polymers*, 41, 339–349.
- Hansen, P. M. T. (1982). Hydrocolloid–protein interactions: Relationship to stabilization of fluid milk products. A review. *Progress in Food and Nutrition Science*, 6, 127–138.
- Kang, K. S., & Pettit, D. J. (1993). Xanthan, gellan, welan and rhamosan. In R. L. Whistler, & J. N. BeMiller (Eds.), *Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives* (3rd ed., pp. 343–397). New York and London: Academic Press Inc.

- Koksoy, A., & Kilic, M. (2004). Use of hydrocolloids in textural stabilization of a yoghurt drink, ayran. *Food Hydrocolloids*, 18, 593–600.
- Liehr, M., & Kuliche, W. M. (1996). Rheological examination of the influence of hydrocolloids on the freeze-thaw-stability of starch gels. *Starch-Starke*, 48, 52–57.
- Mandala, I. G., Savvas, T. P., & Kostaropoulos, A. E. (2004). Xanthan and locus bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. *Journal of Food Engineering*, 64, 335–342.
- Mela, D. J., Langley, K. R., & Martin, A. (1994). Sensory assessment of fat content: Effect of emulsion and subject characteristics. *Appetite*, 22, 67–81.
- Michaels, A. S., & Bolger, J. C. (1962). The plastic behaviour of flocculated kaolin suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1, 153–162.
- O'Mahony, M. (1986). Additional nonparametric tests. In S. R. Tannenbaum, & P. Walstra (Eds.), *Statistical methods and procedures* (pp. 303–365). New York: Marcel Dekker Inc.
- Qiu, C. G., & Rao, M. A. (1988). Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. *Journal of Food Science*, 53(4), 1165–1170.
- Rao, M. A. (1999). Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. In G. V. Barbosa-Cánovas (Ed.), *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and applications* (pp. 25–59). Gaithersburg, MD: Aspen Publishers Inc.
- Rico, R., Alvarez, M. D., & Canet, W. (1995). Sistema de adquisición y análisis de datos. *Eurofach Electrónica*, 18, 60–65.
- Rodd, A. B., Davis, C. R., Dunstan, D. E., Forrest, B. A., & Boger, D. V. (2000). Rheological characterisation of 'weak gel' carrageenan stabilised milks. *Food Hydrocolloids*, 14, 445–454.
- Schorsch, C., Jones, M. G., & Norton, I. T. (1999). Thermodynamic incompatibility and microstructure of milk protein/locus bean gum/sucrose systems. *Food Hydrocolloids*, 13(2), 89–99.
- Smith, O. (1987). Transport and storage of potatoes. In W. F. Talburt, & O. Smith (Eds.), *Potato processing* (pp. 203–285). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Stanley, R. (1988). *The suitability of soft fruit varieties for processing. 1987 trials*. Technical memorandum 494. Chipping, Campden: The Campden Food Preservation Research Association.
- Sych, J., Lacroix, C., Adambounou, L. T., & Castaigne, F. (1990). Cryoprotective effect of lactitol, palatinit and polydextrose on cod surimi proteins during frozen storage. *Journal of Food Science*, 55, 356–360.
- Syrbe, A. (1997). *Polymer incompatibility in aqueous whey protein and polysaccharide solutions: phase separation phenomena and microgel particle formation*. Ph. D. thesis (in English), Technische Universität München, Munich, Germany.
- Syrbe, A., Bauer, W. J., & Klostermeyer, H. (1998). Polymer science concepts in dairy systems—An overview of milk protein and food hydrocolloid interaction. *International Dairy Journal*, 8, 179–193.
- Syrbe, A., Fernandes, P. B., Dannenberg, F., Bauer, W. J., & Klostermeyer, H. (1995). Whey protein–polysaccharide mixtures: Polymer incompatibility and its application. In E. Dickinson, & D. Lorient (Eds.), *Food Macromolecules and Colloids* (pp. 328–339). Special Publication No. 156. London: Royal Society of Chemistry.
- Tárrega, A., Costell, E., & Rao, M. A. (2006). Vane yield stress of native and cross-linked starch dispersions in skimmed milk: Effect of starch concentration and λ -carrageenan addition. *Food Science & Technology International*, 12, 253–260.
- Windhab, E. J. (1995). Rheology in food processing. In S. T. Beckett (Ed.), *Physicochemical aspects of food processing* (pp. 80–116). UK: Blackie.
- Yaseen, E. I., Herald, T. J., Aramouni, F. M., & Alavi, S. (2005). Rheological properties of selected gum solutions. *Food Research International*, 38, 111–119.

CAPÍTULO III.3

Efecto de la adición de crioprotectores en las propiedades mecánicas, color y atributos sensoriales de puré de patata fresco y congelado/descongelado

“Effect of addition of cryoprotectants on the mechanical properties, colour and sensory attributes of fresh and frozen/thawed mashed potatoes”

En este estudio, se añaden crioprotectores tales como hidrocoloides (pectina amidada de bajo metoxilo [ALM], pectina de alto metoxilo [HM], kappa e iota carragenatos [κ -C e i-C] y goma xantana [XG]) y proteínas lácteas (proteína de lactosuero [WP] y caseinato sódico [SC]) a puré de patata natural, al objeto de investigar vías para paliar los efectos perjudiciales causados por los procesos de congelación/descongelación. Se observó que cada hidrocoloide y proteína, en función de la concentración, afectaban las propiedades mecánicas [propiedades texturales instrumentales (ITPA) y parámetros de penetración cónica (CP)], la diferencia total de color (ΔE^*) calculada con respecto al control fresco (FC) y los atributos sensoriales del puré de patata fresco (F) y congelado/descongelado (F/T), de manera desigual. En las muestras procesadas, la adición de 5 y 8 g kg⁻¹ de pectina ALM, de 3, 5 y 8 g kg⁻¹ de κ -C, de 1,5, 3, 5 y 8 g kg⁻¹ de i-C, de 2,5 y 5 g kg⁻¹ de XG, y finalmente, de 1,5, 5 y 15 g kg⁻¹ de WP, significativamente aumentó la consistencia ITPA. Las muestras tanto frescas como procesadas, adicionadas con κ -C presentaron la mayor consistencia ITPA, e igualmente superior fuerza media de penetración, evidenciando un efecto sinérgico más fuerte en los sistemas κ -C/proteína desnaturalizada, aunque el espesamiento excesivo y la pegajosidad conferida al producto por este carragenato, fue considerada como no deseable por los panelistas. La adición de 8 g kg⁻¹ de pectina HM, tuvo un efecto perjudicial en el puré de patata, en el sentido de que disminuyó tanto la consistencia ITPA como la fuerza media CP. En todos los casos, los procesos de congelación y descongelación fortalecieron la estructura de gel de los productos con respecto a sus homólogos frescos. En las muestras frescas elaboradas con ALM y HM pectinas, las diferencias de color (ΔE^*) fueron mayores. La adición de proteínas lácteas (WP y SC) afectó el sabor y aroma del puré de patata, y estos purés fueron valorados como inaceptables en el análisis sensorial. Las muestras que contenían 0,5 y 1,5 g kg⁻¹ de XG fueron preferidas organolépticamente debido a la sensación de cremosidad producida en la boca por esta goma. La consistencia ITPA estuvo correlacionada significativamente con los atributos sensoriales de textura.

Effect of addition of cryoprotectants on the mechanical properties, colour and sensory attributes of fresh and frozen/thawed mashed potatoes

M. D. Alvarez · W. Canet · C. Fernández

Received: 8 March 2007 / Revised: 10 May 2007 / Accepted: 28 May 2007 / Published online: 26 June 2007
© Springer-Verlag 2007

Abstract Cryoprotectants such as hydrocolloids (amidated low-methoxyl (ALM) and high methoxyl (HM) pectins), kappa- and iota-carrageenans (*k*-C and *i*-C), xanthan gum (XG)) and dairy proteins [whey protein (WP), sodium caseinate (SC)] were added to mashed potatoes to investigate ways of improving the effects of freezing and thawing. It was found that each hydrocolloid and protein, depending on concentration, affected the mechanical properties [instrumental textural profile analysis (ITPA), cone penetration (CP) test], the total colour difference (ΔE^*) with respect to fresh control (FC) and the sensory attributes of fresh (F) and frozen/thawed (F/T) mashed potatoes in a different way. In the F/T samples, adding 5 and 8 g kg⁻¹ ALM, 3, 5 and 8 g kg⁻¹ *k*-C, 1.5, 3, 5 and 8 g kg⁻¹ *i*-C and 1.5, 5 and 15 g kg⁻¹ WP significantly increased ITPA consistency. Also, adding 2.5 and 5 g kg⁻¹ XG significantly increased ITPA consistency of the F/T product. In both F and F/T samples, *k*-C provided the highest ITPA consistency and also high CP average force evidencing a stronger synergistic effect in *k*-C/denatured milk protein systems, although the excessive thickening and stickiness provided was judged undesirable by the panellists. Adding 8 g kg⁻¹ HM pectin had a disruptive effect on the mashed potatoes and decreased both ITPA consistency and CP average force. In all cases, freezing and thawing reinforced the gel structure of the products as compared to F and FC counterparts. The ΔE^* values were higher in F samples containing ALM and HM pectins. Dairy proteins affected the taste and odour of the mashed

potatoes and were judged unacceptable in the sensory analysis. Samples containing 0.5 and 1.5 g kg⁻¹ added XG were preferred organoleptically due to the creamy mouth-feel it produced. ITPA consistency correlated well with sensory texture attributes.

Keywords Mechanical properties · Mashed potatoes · Cryoprotectants · Freezing · Thawing · Sensory analysis

Introduction

Potato varieties differ from one another in the texture of the tuber after cooking. Previous studies had shown that, among various potato varieties, Kennebec tubers were suitable for producing fresh mashed potatoes of consistent quality [1]. Preferences of food manufacturers and individual consumers as regards the quality of the potato depend on eating habits in different countries [2]. Frozen purees made from mixtures of vegetables are a relatively new kind of high-quality product with a good potential market in Europe [3]. However, freezing and thawing of foods can have a detrimental effect on their sensory and water-holding properties as a result of physical disruption of cells or cell components or to changes in the structure of certain macromolecules [4]. Technological solutions adopted to minimize the effects of freezing include the use of rapid freezing methods. When authors examined the effects of freezing temperature (−80, −40, −24 °C) and thawing mode (microwave or overnight at 4 °C) on instrumental textural profile analysis (ITPA) and cone penetration (CP) parameters of mashed potatoes, the differences from freshly prepared product were less when the samples were frozen at −80 °C and thawed by microwaving [1]. On the other hand, no difference was found in sensory

M. D. Alvarez (✉) · W. Canet · C. Fernández
Department of Plant Foods Science and Technology,
Instituto del Frío-CSIC, José de Novais no.10,
28040 Madrid, Spain
e-mail: ifrat44@if.csic.es

acceptability between samples frozen at -80 and -40 °C irrespective of whether thawing mode was used, which reflects that the panellists did not find significant differences between air thawed vs. microwave thawed samples [1].

Pretreatments can have a considerable effect, particularly on the texture of the final potato product. One technique, a low-temperature blanching (LTB) process, has been reported by numerous authors, offering a promising approach to improved retention of firmness, which was the reason for studying the effect of LTB prior to cooking on ITPA, CP parameters, colour and sensory attributes of fresh (F) and frozen/thawed (F/T) mashed potatoes [5]. Results of the different instrumental parameters indicated that in F/T mashed potatoes, blanching at <65 °C produced a softening of the product with respect to the unblanched controls, while blanching at 65 °C for 30 min had a thickening effect. In both F and F/T mashed potato, the panellists scored the samples blanched at 65 °C for 30 min significantly lower for overall acceptability than the unblanched controls, possibly because of excessive thickening.

Another strategy to minimize damage from freezing and thawing is to incorporate compounds that interact with water and offer protection against the deleterious effects of thawing in particular, for example, cryoprotectants [6], which have been reported to slow down the rate of ice crystal growth and altered crystal shapes [7]. Hydrocolloids and proteins, the two kinds of biopolymers used by food technologists to control structure, texture and stability [8], both possess cryoprotectant properties [4]. In addition, hydrocolloids are known specifically for their water-holding characteristics and are used in starch-based products to influence the gelatinization and rheological properties of starches. The apparent viscosity of low-methoxyl (LM) pectin in solutions increased by 20 and 39% as the concentration increased from 2.3 to 2.5 and 2.7% [9]. High-methoxyl (HM) pectin is preferred in acidic milk beverages as a stabilizer [10]. Pectin has also been used for textural stabilization in stirred yoghurt [11, 12]. For commercial dairy products, kappa- and iota carrageenans (*k*-C and *i*-C) are generally considered to be the most suitable hydrocolloids [13]. Water-binding agents, including xanthan gum (XG) and guar gum, offer an alternative for improving bread quality both in frozen storage and in microwave thawing. Increased water-holding capacity is desirable in the microwave process in order to hinder rapid water loss and render the product less tough [14]. Proteins are known specifically for their emulsifying and foaming properties [8], and protein–polysaccharide interactions in food formulation [15, 16] are now considered important for purposes of designing products with a desired structure, texture and consumer acceptance.

It is generally accepted that each hydrocolloid affects the pasting and rheological properties of starch-based

systems, like the mashed potato presented here, in a different way [17]. There are many possible factors involved in this, the most important being the molecular structure of the hydrocolloids and/or the ionic charges of both starches and hydrocolloids [18, 19]. Starch is also widely used in the food industry as a thickening, stabilizing and gelling agent [20, 21], but uses of native starch are limited since pastes present problems including retrogradation, syneresis and slow resistance to shear treatment [22]. To improve the physical and chemical properties of these pastes, starches have been chemically modified, for example by acid hydrolysis, oxidation, etherification and crosslinking; in this connection, authors have investigated the influence of the addition of modified cornstarch on the quality of frozen/thawed mashed potatoes [23]. Starch addition enhanced the positive effect of fast freezing rates on the texture of mashed potatoes, as measured in terms of ITPA consistency, but in terms of sensory acceptability, starch addition followed by quick freezing was judged undesirable by the panellists due to excessive softening.

Downey [24] studied the effect of addition of hydrocolloids (xanthan gum, guar gum, pectin, carrageenan) and dairy proteins (sodium caseinate, whey protein concentrate) on centrifugal drip loss and maximum resistance to penetration force in frozen and thawed, cooked puréed vegetables. The author showed that depending on the vegetable, quality maintenance or improvement after thawing may be achieved through selection of an appropriate cryoprotectant. The textural and sensory properties of this group of products were strongly influenced by the type and concentration of cryoprotectant, and their crossed interactions.

The texture of cooked potato has been the subject of research for many years. However, the diversity of techniques available for instrumental evaluation of cooked potato texture and the diversity of varieties make synonymous characterization of texture difficult [2]. It has been reported that instrumental objective tests used to measure the texture of solid food, such as ITPA and CP tests, may be perfectly valid for semisolid food products, with the advantage that they provide a rapid means of ascertaining and characterizing product texture [25]. Maximum force needed for squeezing a portion of 60 g of mashed potato to about 2 mm from the bottom of the attachment has been considered as a measurement of the consistency for the comparison of cooked mashed potatoes prepared from seven varieties of potatoes [2], whereas Downey [24] used maximum resistance to penetration force in frozen and thawed, cooked puréed vegetables as a measurement of consistency. Also, puncture tests and/or ITPA have been used for evaluation of texture in other semisolid food products, such as gels made from fish mince containing different hydrocolloids [26], and fresh and frozen stored microwave-reheated breads [14].

The objectives of the work reported in this paper were to evaluate the effect of different hydrocolloids cryoprotectants added to fresh and frozen/thawed mashed potatoes on their: (1) instrumental textural characteristics, (2) instrumental colour characteristics and (3) sensory textural characteristics, in comparison to those of a fresh control (FC) and frozen/thawed control (F/T C) without cryoprotectants.

Materials and methods

Test material

The potatoes used were fresh tubers (cv Kennebec) from Galicia Spain cultivated in 2006 and having weights (g) within the confidence interval ($95.69 \leq \mu \leq 111.81$) and specific weights (g cm^{-3}) within the interval ($1.0721 \leq \mu \leq 1.0787$); $P \leq 0.01$. Total-N (DUMAS), potassium and starch were analysed according to standard methods [27] before storage. Average values of dry matter, starch and N and K in fresh tuber were $187 \text{ (g kg}^{-1} \text{ fresh weight)}$, $762 \text{ (g kg}^{-1} \text{ dry weight)}$, $11 \text{ (g kg}^{-1} \text{ dry weight)}$ and $21 \text{ (g kg}^{-1} \text{ dry weight)}$, respectively. The total soluble solids content of the fresh tubers was $13.30 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1} \text{ (w/w)}$ as measured by refractive index and their pH 6. The raw material was stored for 4 months in a chamber at $4 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and 85% relative humidity throughout the experiment [28].

Preparation of mashed potatoes

Tubers were manually washed, peeled and diced. Mashed potatoes were prepared in 650 g batches from 607.7 g kg^{-1} of potatoes, 230.8 g kg^{-1} of semi-skimmed in-bottle sterilized milk (fat content 15.5 g kg^{-1}), 153.8 g kg^{-1} of water and 7.7 g kg^{-1} of salt (NaCl) using a Thermomix TM 21 apparatus (Vorwerk España, MSL, SC, Madrid, Spain). Cryoprotectants (hydrocolloids or proteins) were added at this point; the appropriate amount of each ingredient was added to 384.6 g kg^{-1} of water and milk in the form of a dry powder and diluted by blending under slight heating ($60 \text{ }^{\circ}\text{C}$) and magnetic stirring for different times until dilution was complete. All the ingredients were then cooked for 20 min at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (blade speed 100 rpm), and the amount of liquid evaporated was determined by weighing the ingredients before and after boiling. The evaporated liquid was then replaced by an equal weight of boiling water and the ingredients were again cooked at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min. The mash was immediately ground for 40 s (blade speed: 2,000 rpm) and homogenized through a stainless steel sieve (diameter 1.5 mm). The final pH of the fresh mashed potatoes without added cryoprotectants was 6.3 and was not modified by freezing and thawing processes. Following

preparation, half of each fresh mashed potato sample was immediately analysed and the other half was packed in $300 \times 200 \text{ mm}$ rectangular polyethylene plastic bags, sealed under light vacuum (-0.05 MPa) on a Multivac packing machine (Sepp Haggenmüller KG, Wolfertschwenden, Germany), and frozen and thawed according to the freezing and thawing procedures indicated below.

Cryoprotectants

Amidated low-methoxyl pectin [GENU pectin type LM-104 A; pectin was methylated to a degree of 27% and in addition a further 20% of the residues was amidated ($\text{DA} = 20\%$)], high-methoxyl pectin (GENU pectin 150 USA-SAG type A medium rapid set), kappa-carrageenan (GENULACTA carrageenan type LP-60), iota-carrageenan (GENUGEL carrageenan type CJ), xanthan gum (Keltrol F [E]) and microparticulated whey protein concentrate (53% protein, SIMPLESSE 100 [E]) were donated by Premium Ingredients, SL (Girona, Spain), and sodium caseinate EM-6 was supplied by Manuel Riesgo, SA (Madrid, Spain). All powders were stored at room temperature. Range finding experiments were performed at the outset of this work to ascertain the maximum acceptable amount of each biopolymer that could be added to the mashed potato. As the resulting product had to be acceptable to consumers, this assessment was done by trained testers on the basis of flavour and viscosity, although colour was also a consideration. On this somewhat empirical basis, the following acceptable levels of hydrocolloid and protein use were established: amidated low- and high-methoxyl (ALM and HM) pectins and $\kappa\text{-C}$ and $i\text{-C}$ were added at 0 (non-added), 1.5, 3, 5 and 8 g kg^{-1} , XG was added at 0 (non-added), 0.5, 1.5, 2.5 and 5 g kg^{-1} ; whey protein (WP) was added at 0 (non-added), 1.5, 5, 15 and 25 g kg^{-1} and sodium caseinate (SC) was added at 0 (non-added), 2.5, 5, 7.5 and 10 g kg^{-1} . Table 1 indicates the cryoprotectant contents of the tested F and F/T mashed, together with the notations used to refer to each of the samples.

Freezing and thawing procedures

Mashed potatoes were frozen by forced convection with liquid nitrogen vapour in an Instron programmable chamber (model 3119-05, $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}/+250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) at $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ until their thermal centres reached $-24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [29]. The total duration of each freezing process was 75 min. Air and product temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; -200 to $+1,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) using the MMS3000TM Multi Measurement SystemTM (Model T4, Commtest Instruments, Christchurch, New Zealand). The software permitted real-time data gathering and storage and also calculation of the freezing rate ($1 \pm 0.10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). After

Table 1 Notation system for fresh and frozen/thawed mashed potatoes and cryoprotectant contents

System notation	Description and biopolymer content (g kg ⁻¹)
FC	Fresh mashed potatoes without added biopolymers
F/T C	Frozen/thawed mashed potatoes without added biopolymers
F-ALM1.5, F-ALM3, F-ALM5 and F-ALM8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added amidated low methoxyl (ALM) pectin
F/T-ALM1.5, F/T-ALM3, F/T-ALM5 and F/T-ALM8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added amidated low methoxyl (ALM) pectin
F-HM1.5, F-HM3, F-HM5 and F-HM8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added high methoxyl (HM) pectin
F/T-HM1.5, F/T-HM3, F/T-HM5 and F/T-HM8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added high methoxyl (HM) pectin
F-κ-C1.5, F-κ-C3, F-κ-C5 and F-κ-C8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added kappa-carrageenan (κ-C)
F/T-κ-C1.5, F/T-κ-C3, F/T-κ-C5 and F/T-κ-C8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added kappa-carrageenan (κ-C)
F-i-C1.5, F-i-C3, F-i-C5 and F-i-C8	Fresh mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added iota-carrageenan (i-C)
F/T-i-C1.5, F/T-i-C3, F/T-i-C5 and F/T-i-C8	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 3, 5 and 8 g kg ⁻¹ added iota-carrageenan (i-C)
F-XG0.5, F-XG1.5, F-XG2.5 and F-XG5	Fresh mashed potatoes with 0.5, 1.5, 2.5 and 5 g kg ⁻¹ added xanthan gum (XG)
F/T-XG0.5, F/T-XG1.5, F/T-XG2.5 and F/T-XG5	Frozen/thawed mashed potatoes with 0.5, 1.5, 2.5 and 5 g kg ⁻¹ added xanthan gum (XG)
F-WP1.5, F-WP5, F-WP15 and F-WP25	Fresh mashed potatoes with 1.5, 5, 15 and 25 g kg ⁻¹ added whey protein (WP)
F/T-WP1.5, F/T-WP5, F/T-WP15 and F/T-WP25	Frozen/thawed mashed potatoes with 1.5, 5, 15 and 25 g kg ⁻¹ added whey protein (WP)
F-SC2.5, F-SC5, F-SC7.5 and F-SC10	Fresh mashed potatoes with 2.5, 5, 7.5 and 10 g kg ⁻¹ added sodium caseinate (SC)
F/T-SC2.5, F/T-SC5, F/T-SC7.5 and F/T-SC10	Frozen/thawed mashed potatoes with 2.5, 5, 7.5 and 10 g kg ⁻¹ added sodium caseinate (SC)

freezing, the samples were placed in a domestic freezer for storage at -24 °C and left there for at least 1 month before thawing. For microwave thawing, frozen mashed potato samples were unpacked, immediately placed on flat microwave trays and then thawed in a Samsung M1712N microwave oven (Samsung Electronics SA, Madrid, Spain). In all cases, the samples were placed in the same position and irradiated for a total of 20 min with output power ratings of 600 W. Thawing was conducted in two steps. Samples were first irradiated for 15 min, then removed from the microwave and stirred manually and gently with a spoon for 1 min to achieve a uniform sample temperature. Next, the samples were placed in the microwave again and irradiated for an additional 5 min under the same conditions. After this procedure, the temperature reached at the thermal centre of the product was measured in all cases (+50 ± 5 °C) [1, 5].

Heating of samples

All the fresh and frozen/thawed samples were brought up to 55 °C by placing them in a Hetofrig CB60VS water-bath

(Heto Lab Equipment A/S, Birkerød, Denmark), where again water and product temperatures were monitored by T-type thermocouples using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain SL, Madrid, Spain) for automation of thermal process control [30]. The selected sample testing temperature was 55 °C, as results from different analyses showed that this is the preferred temperature for the consumption of mashed potato [1, 5].

Instrumental objective texture measurements

ITPA and CP tests were carried out with a TA HDi Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd, Godalming, UK) using a 25 N load cell and the application program supplied with the apparatus (Texture Expert for Windows™, version 2. 61). During the tests, the mashed potatoes were kept at 55 °C by means of a temperature controlled Peltier cabinet (XT/PC) coupled to a separate heat exchanger and PID control unit. For ITPA tests, a flat 35 mm diameter aluminium plunger (SMS P/35) was used inside a 60 mm

diameter stainless steel vessel containing 50 ± 1 g of sample. The texture analyser was programmed so that the downward movement began at a point 8 mm above the surface of the sample. The following experimental conditions were selected for each ITPA test: deformation rate (180 mm min^{-1}), compression level (33.3%), with a rest period of 5 s between cycles [1, 5]. Measurements were performed in quadruplicate and results averaged. Textural parameters such as consistency (N), adhesiveness (N_s), springiness (dimensionless) and cohesiveness (dimensionless) were automatically calculated by the software from the curve generated by these tests. Definitions of textural parameters are described elsewhere [1, 25]. For performing the cone penetration tests, a spreadability rig was used, consisting of a 45° conical perspex probe ($P/45^\circ \text{C}$) that penetrated a conical sample holder containing 7 ± 0.1 g of mashed potatoes [25]. Tests were done at a deformation rate of 180 mm min^{-1} . Measurements were performed in quadruplicate and results averaged. The maximum resistance to penetration (N) and the average penetration force (N) were measured.

Measurement of colour

The colour of the mashed potato samples in the pots was measured instrumentally with a HunterLab model D25 colour difference meter (Reston, VA, USA) fitted with a 5 cm diameter aperture. Results were expressed in accordance with the CIELAB system with reference to illuminant D65 and a visual angle of 10° . The parameters determined were L^* [$L^* = 0$ (black) and $L^* = 100$ (white)], a^* ($-a^*$ = greenness and $+a^*$ = redness), b^* ($-b^*$ = blueness and $+b^*$ = yellowness), C^* chroma (saturation) and H^* hue, as defined by the following equations:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad H^* = \arctan(b^*/a^*)$$

The total colour difference (ΔE^*) between the fresh control made without cryoprotectant and other fresh and frozen/thawed mashed potatoes made with added biopolymers was calculated as follows:

$$\Delta E^* = \left[\left(\frac{L_n^* - L_1^*}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{C_n^* - C_1^*}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{H_n^* - H_1^*}{K_H S_H} \right)^2 \right]^{1/2}$$

where L_1^* , C_1^* and H_1^* are the reference (fresh sample) colour parameters values and

$$S_L = 1.0, S_C = 1 + 0.045C_1^* \text{ and } S_H = 1 + 0.015C_1^*.$$

The factors K_L , K_C , and K_H are parametric factors and vary with the experimental conditions. All were given a fixed unit value for the combination of our specific reference conditions [31, 32].

Sensory analysis

Sensory evaluation was conducted by a four-member panel with specific training in potato purees for 6 years [1, 23, 25]. Each sample was tested twice and average scores calculated, so that each sample was tested eight times in all. F and F/T mashed potatoes were subjected to texture profile analysis (TPA) modified to evaluate frozen vegetable purees according to UNE 87025 [33], which was used to select and define the sensory attributes included in the profile. Profile attributes were classified into four groups (Table 2). For each sample, panellists evaluated the perceived intensity of the 13 attributes on 9 cm descriptive linear scales labelled at each anchor (left anchor: 1 = “not detectable”; right anchor: 10 = “extremely intense”). Therefore each attribute “score or level of intensity” was measured in cm. Training sessions devoted to group discussion of the selected attributes and vocabulary alignment were carried out previously. During these sessions, panellists were also trained in the use of linear scale, and for FC and F/T C mashed potatoes, they rated the perceived intensity of each of the 13 attributes over several sessions. Daily for 120 days at a fixed time (1 p.m.), panellists were given sequentially four samples (about 20 g each) with which to score the attributes of each group in the texture profile. The order of scoring attributes was the same among sessions and among panellists (Table 2). FC or F/T C were used for reference together with the groups of four samples every time. All the samples were served at about 55°C on Petri dishes. This sample temperature was reached and kept constant by placing the product in the Hetofrig CB60VS water bath prior to testing. Panellists sat in separate taste panel booths lit by tungsten filament lights and were provided with glasses of water. To reduce fatigue and sample cooling, a rest period of 5 min was taken after scoring each sample.

Statistical analysis

For analysis of the effect of cryoprotectant concentration and freezing and thawing processes on ITPA properties, CP parameters, ΔE^* and sensory TPA attributes of the mashed potatoes, results were subjected to multifactor analysis of variance (two-way ANOVA) and to one-way analysis of variance (one-way ANOVA) using STATGRAPHICS (version 5.0, STSC Inc., Rockville, MD, USA) on 10 hydrocolloid or protein concentrations (for both F and F/T mashed potatoes) \times 2 replicates with 19 degrees of freedom. Where significant differences were present, individual combinations were compared using least significant difference (LSD) tests. Confidence levels were 99% for instrumental parameters and 95% for sensory attributes. The software was also used to establish correlations between instrumental and sensory characteristics using the

Table 2 Description of the sensory attributes evaluated by the trained panel during the texture profile analysis (TPA)

Attributes	Description
Perceived before placing the sample in the mouth	
Granularity	Geometric property reflecting the size and shape of the particles (the terms “creamy, floury, lumpy, gritty and grainy” are used to convey an ascending scale of perception of particle size)
Moisture	Surface property reflecting the absorption of water by the mashed potato (the commonest terms are dry, moist, juicy, succulent and watery)
Perceived at the time of placing the sample in the mouth	
Stickiness	Mechanical textural property reflecting the effort required to separate the food from another surface (e.g. a spoon)
Denseness	Property reflecting the degree of solidness or compactness of the sample
Homogeneity	Property reflecting the degree to which the sample is free of particles or irregularities
Moisture	Property reflecting the water content of the mashed potato
Firmness	Generic term describing the ability of the mashed potato to resist a permanent change of shape (the intensity is perceived as the level of force required to compress a sample between the tongue and palate)
Perceived upon preparing the sample in the mouth for swallowing	
Cohesiveness	Mechanical property reflecting the effort required to reduce the mashed potato to a state suitable for swallowing, taking into account the potato's resistance to disintegration
Adhesiveness	Mechanical textural property reflecting the effort required to separate the food from any surface inside the mouth (teeth, gums, palate); the intensity is perceived as the level of force required to separate the compressed sample from buccal surfaces (especially the palate) with the tongue
Fibrousness	Property reflecting the fibre content perceived during preparation of the sample in the mouth prior to swallowing
Perceived during final and residual phases of the mastication process	
Ease of swallowing	Property reflecting the ease with which the mashed potato is transferred to the back of the palate and swallowed
Palate coating	Property reflecting the sensation of mashed potato remaining on the palate after swallowing or ingestion
Fibrousness	Property reflecting the fibre content perceived during actual swallowing or ingestion of the mashed potato, and the sensations perceived in the residual phase

Spearman rank correlation coefficient (r). FC and F/T C mashed potatoes without added product were used as controls to study the effect of each cryoprotectant on the quality of the mashed potatoes.

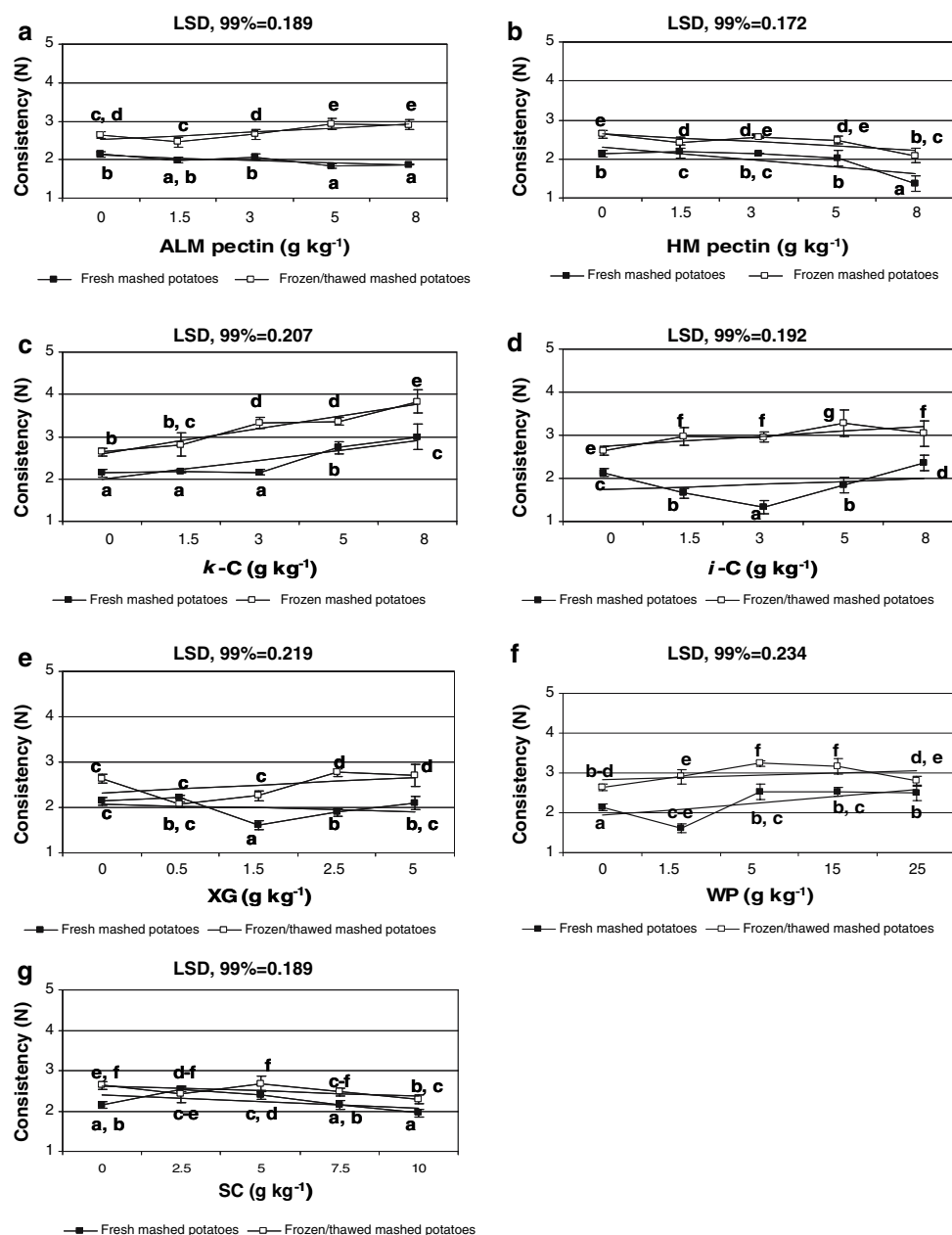
Results and discussion

Changes in ITPA

Figure 1 shows the effect of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on ITPA consistency. With all the biopolymers selected, both concentration and processing significantly ($P < 0.01$) affected the sample consistency, and the interaction between effects was also significant. The addition of k -C at 5 and 8 g kg⁻¹ (Fig. 1c) and WP at 5, 15 and 25 g kg⁻¹ (Fig. 1f) to F mashed potatoes significantly ($P \leq 0.01$) increased consistency, i.e. had the effect of thickening the mash. On the contrary, the

addition of ALM pectin at 5 and 8 g kg⁻¹ (Fig. 1a) and XG at 1.5 and 2.5 g kg⁻¹ (Fig. 1e) to F product significantly ($P \leq 0.01$) reduced consistency, i.e. weakened the gel structure of the mashed potatoes. Mashed potatoes, as made here, are combined systems of native potato starch/denatured milk protein/water/salt plus the added biopolymer, and therefore complex interactions can influence the properties of these mixtures. Foods typically contain both kinds of biopolymers in the form of complex multicomponent mixtures, and so it is often difficult to disentangle the separate roles of the proteins and polysaccharides in terms of their functional properties [8]. In the F/T products, adding 5 and 8 g kg⁻¹ ALM, 3, 5 and 8 g kg⁻¹ k -C, 1.5, 3, 5 and 8 g kg⁻¹ i -C (Fig. 1d) and 1.5, 5 and 15 g kg⁻¹ WP, significantly increased the ITPA consistency of the samples, as compared to F/T C. Also, F/T samples with 2.5 and 5 g kg⁻¹ added XG had a stronger consistency than F/T C. In both F and F/T products, parameter values were highest in mashed potatoes with added k -C carrageenans (Fig. 1c).

Fig. 1 Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on ITPA consistency of mashed potatoes



For commercial dairy products, κ - and i -C are considered the most suitable hydrocolloids because they are able to combine into double helices and can interact with casein to form network structures [13]. However, the formation of a carrageenan–casein network cannot be expected in the mashed potatoes presented here, which contain denatured milk protein. The fact that the increase in consistency was greatest in the samples with added κ -C and i -C could be due to the ability of both carrageenans to immobilize water, combined with their ability to combine into double helices. In an earlier work, we found that of the biopolymers added to the mashed potatoes, ALM, κ -C and i -C, XG and SC had high water-holding capability, whereas HM and WP

exhibited no ability to immobilize water (data unpublished). Also, Tecante and Doublier [34] demonstrated that elasticity depends strongly on the κ -C concentration in mixtures with amylase; therefore, the increase in the structural strength of samples with added κ -C could also be ascribed to interactions between the anionic sulphated polysaccharide and the denatured milk protein present in the mashed potatoes. A stronger synergistic effect was observed in κ -C/denatured soy protein systems associated with greater incompatibility due to thermal denaturation of the protein [35]. Stronger synergistic effects of thermally denatured whey protein isolates have also been observed in 5 g L⁻¹ κ -C gels [36]. The fact that protein denaturation

enhanced the synergistic effect of the gelling behaviour of κ -C could reflect both an increase in thermodynamic incompatibility due to the excluded volume effect and the formation of an electrostatic complex as more charged groups on the surfaces of the biopolymers became exposed. On the contrary, in both fresh and processed samples, ITPA consistency of mashed potatoes was not improved by adding HM (Fig. 1b), showing that HM pectin, added to mashed potatoes at the concentrations used, had no beneficial effect on ITPA consistency of either the F or the F/T product, but had an incompatible effect. Also, HM pectins showed low compatibility with surimi gels [37, 38]. Increased water loss resulting from the addition of HM pectin may be caused by its displacement from inter-chain spaces in the starch matrix as the hydrocolloid occupies these spaces [39]. The detrimental effect of the combined mashed potatoes HM pectin system could be associated with interferences by water loss in formation of the three-dimensional structures of the gel.

In turn, a disruptive effect was observed in the F/T mashed potatoes with added SC (Fig. 1g). Adding 10 g kg⁻¹ SC to F/T samples significantly debilitated the consistency of the product, possibly due to phase separation. Several authors have recently studied phase separation in milk protein (colloidal casein) and polysaccharide mixtures [40–43]. The time evolution of phase separation in milk protein–amylopectin mixtures at pH 6.3 has been studied by confocal scanning laser microscopy, revealing the formation of aggregate-like structures by protein particles [44]. Certainly, visual and perceived granularity and fibrousness was detected by the panellists in the samples with added WP and SC, probably as a consequence of phase separation.

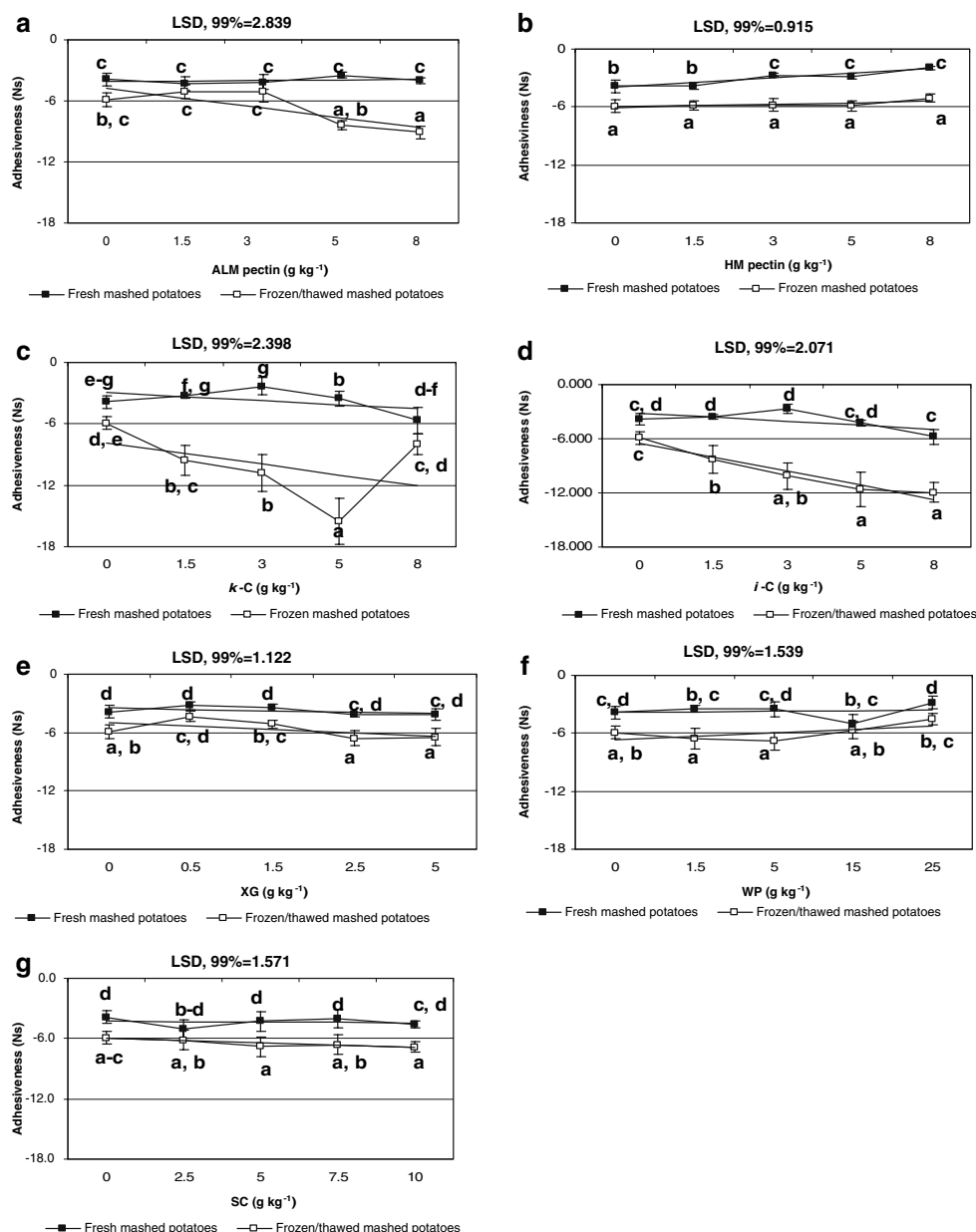
Note that ITPA consistency values were much higher in all the processed samples than in the fresh ones, except in the mashed potatoes with 0.5 g kg⁻¹ added XG and with 2.5 g kg⁻¹ added SC. This result suggests that in all cases, freezing and thawing processes reinforced the gel structure of the products as compared to F counterparts. Even processing of FC without added biopolymers significantly strengthened the consistency (from 2.14 to 2.64 N). This result does not concord with an earlier study [24], whose authors found that in mashed potatoes, all ITPA parameters except cohesiveness were lower in the processed than in the fresh samples, suggesting that the product's structure was weakened by freezing and thawing. Another study also showed that increasing time in frozen storage led to a natural mash with a firmer texture [1]. In this study, frozen mashed potatoes were stored for at least 1 month before thawing, so that the highest ITPA consistency value of the F/T C as compared to its fresh counterpart could be ascribed to thickening effect caused by prolonged frozen storage.

Figure 2 shows the results for ITPA adhesiveness. In the case of the two pectins (Fig. 2a, b) and carrageenans (Fig. 2c, d), xanthan gum (Fig. 2e) and whey protein (Fig. 2f) increase in concentrations and processing significantly ($P < 0.01$) affected the sample adhesiveness, although the interaction between effects was only significant in the mash with added ALM, *k*- and *i*-C. In mashed potatoes with added SC (Fig. 2g), only processing had a significant effect on adhesiveness, which in fact was much greater in processed than in the fresh samples with all the ingredients selected. In F samples, adhesiveness increased significantly as compared to FC in the samples with 5 g kg⁻¹ added *k*-C, although the effect of biopolymer concentration was more significant in the F/T products in all cases, except in the samples with added HM pectin (Fig. 2b). ITPA adhesiveness values were significantly higher in F/T samples with 8 g kg⁻¹ added ALM pectin (Fig. 2a), with up to 5 g kg⁻¹ added *k*-C (Fig. 2c), and with up to 8 g kg⁻¹ added *i*-C (Fig. 2d) than in F/T C. Moreover, in the F/T product with added *i*-C, the effect of the concentration was linear with values increasing at the four test concentrations used. Also, F/T-XG2.5 and F/T-XG5 samples (Fig. 2e), like F/T-SC2.5, F/T-SC5, F/T-SC7.5 and F/T-SC10 samples (Fig. 2f), presented greater adhesiveness than the frozen/thawed control, although there were non-significant differences between values. In fresh samples, adding 3, 5 and 8 g kg⁻¹ HM pectin significantly decreased sample adhesiveness (Fig. 2b).

In the F/T mashed potatoes, the highest values for sample adhesiveness were found when either of the carrageenans was added. Addition of *k*-C at 5 g kg⁻¹ caused almost three times as large an increase of the force needed for the first probe reversal (from 5.91 to 15.50 N), and about twice for the mashed potatoes with 5 and 8 g kg⁻¹ added *i*-C (from 5.91 to 11.99 N). However, authors should clarify that the adhesiveness values of the processed samples with more than 3 g kg⁻¹ added carrageenans should be interpreted with caution, since these samples were clearly very sticky preventing a clean separation at the probe/mashed potatoes interface and thus affecting the physical significance of adhesiveness, and probably also of springiness and cohesiveness as indicated below. This bears out the suggestion by Pons and Fiszman [45] that for some kinds of foods, ITPA might not to be the most suitable measurement method, and this should be taken into account.

Figure 3 shows the effect of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on ITPA springiness. Neither biopolymer addition nor processing significantly affected the springiness of the samples with added ALM pectin (Fig. 3a), XG (Fig. 3e) and SC (Fig. 3g), which remained practically constant in the F and F/T products. On the other hand, springiness was significantly ($P \leq 0.01$)

Fig. 2 Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on ITPA adhesiveness of mashed potatoes

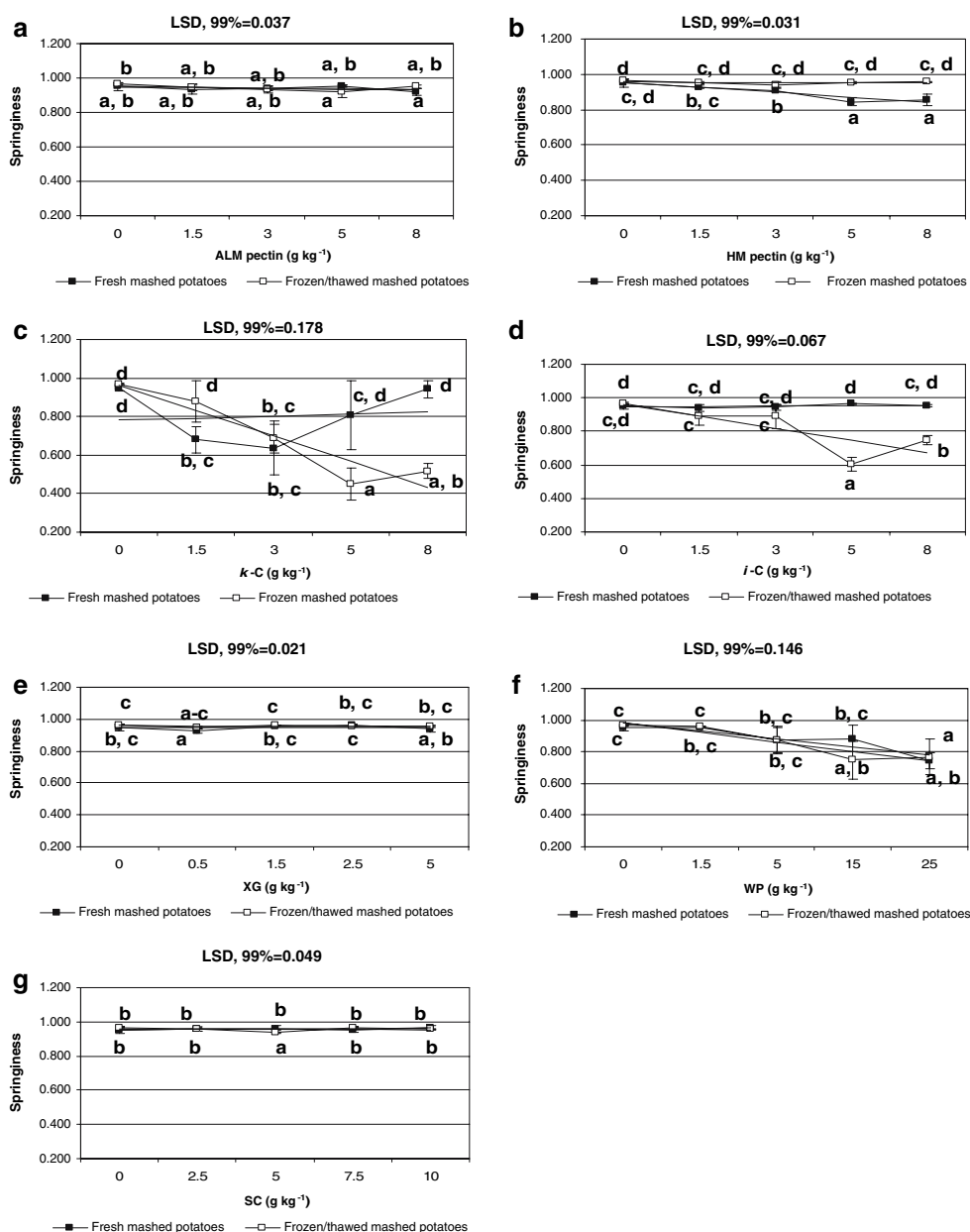


affected by adding HM pectin, *k*- and *i*-C, as well as by processing (Fig. 3b–d), and the interaction between effects was also significant when HM pectin and both carrageenans were added. Only, WP concentration had a significant effect on springiness, which was much lower in the F product with 25 g kg^{-1} and in the F/T samples with 15 and 25 g kg^{-1} added whey protein (Fig. 3f). The reduction of sample springiness with increasing concentration produced by HM addition was masked by processing except at the highest concentrations (Fig. 3b). Also, in the F/T samples with either of the carrageenans added, springiness decreased with increasing concentration (Fig. 3c, d), and the addition of *k*- and *i*-C at 5 g kg^{-1} produced the lowest ITPA springiness values. Therefore, in the samples with

either of the carrageenans added at the highest concentrations, it would be fair to say that higher adhesiveness was associated with lower springiness. But again, we would note that this could have been caused by the stickiness of these samples, given that on the second compression cycle the sample was no longer complete, as part of it was still adhering to the probe. As a result, the curve for the upstroke of the probe was much greater than the curve for the downstroke, which would affect springiness as defined by the ITPA method [46].

One of the ITPA parameters, which has undergone most modifications is springiness, initially called elasticity [42]. Fiszman et al. [47] and Alvarez et al. [46] measured two different springiness-related parameters in the same test:

Fig. 3 Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on ITPA springiness of mashed potatoes

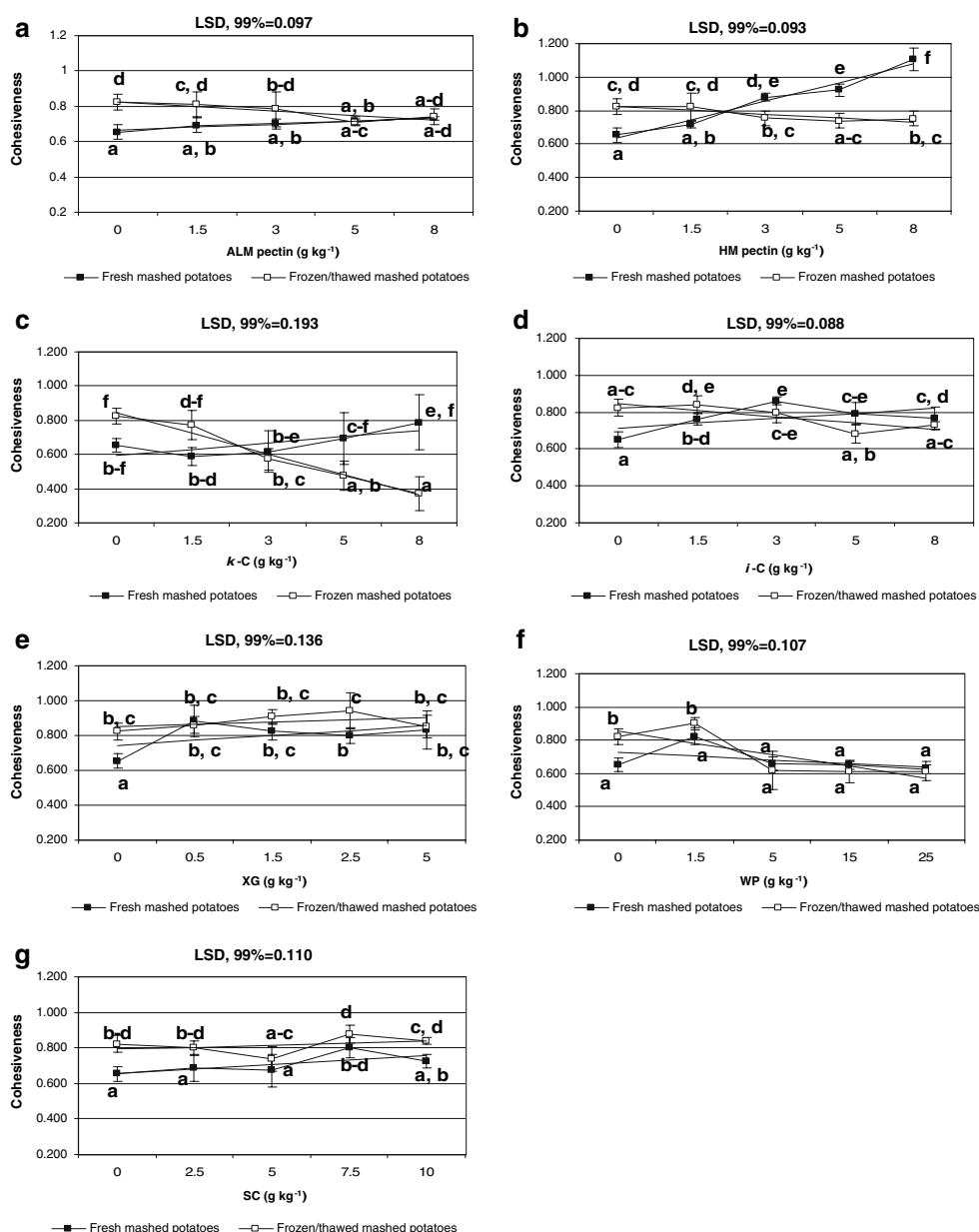


“instantaneous recoverable springiness”, derived from the first compression cycle, and “retarded recoverable springiness”, which corresponds to the springiness parameter normally measured by ITPA, and here. For *k*-C/locust bean gum, gellan gels and potato and apple tissues [46, 47], the two springiness values were quite different, since instantaneous recoverable springiness is derived from the first compressive cycle; therefore, the viscous component does not intervene and what is considered is principally the elastic element. The proposed “instantaneous recoverable springiness” parameter could be more useful for differentiating the structural natures of such sticky products.

Figure 4 shows ITPA cohesiveness of F and F/T mashed potatoes with added biopolymers. In the mashed potatoes

with HM pectin (Fig. 4b), XG (Fig. 4e) and both dairy proteins added (Fig. 4f, g), both concentration and processing significantly ($P < 0.01$) affected the sample cohesiveness, and the interaction between effects was also significant except for the samples with added SC. The cohesiveness increased on adding 3, 5 and 8 g kg⁻¹ HM pectin in the F samples (Fig. 4b), and decreased in the F/T product, although differences between samples were not significant. Also, the cohesiveness decreased as the concentration of ALM, *k*-C, *i*-C and WP increased in the frozen/thawed mashed potatoes, although in the samples with added ALM (Fig. 4a), mainly processing significantly affected cohesiveness, which was greater in the processed product with 1.5 g kg⁻¹ added ALM than in its fresh

Fig. 4 Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on ITPA cohesiveness of mashed potatoes



counterpart. On the contrary, in mashed potatoes with either of the carrageenans added (Fig. 4c, 4d), both concentration and processing significantly affected this ITPA parameter.

On the other hand, the cohesiveness of F/T mashed potatoes with added XG (Fig. 4e) did not increase significantly as the concentration increased, while in the case of the F/T samples with added SC (Fig. 4g), cohesiveness was only higher than in F/T C in the samples with 7.5 and 10 $g\ kg^{-1}$ added SC, although differences between samples were not significant. All the frozen/thawed samples with added SC presented greater cohesiveness than the F products, but with all other ingredients, freezing and thawing had no definite effect on the sample cohesiveness as

compared to F products. The lowest cohesiveness values were found in samples with 5 and 8 $g\ kg^{-1}$ added $k-C$ (Fig. 4c), although again it should be remembered that because of the stickiness of these samples, the upstroke curve of the probe was much greater than the downstroke curve, which could mean that ITPA registered sample cohesiveness to be lower than it really was.

Changes in CP parameters

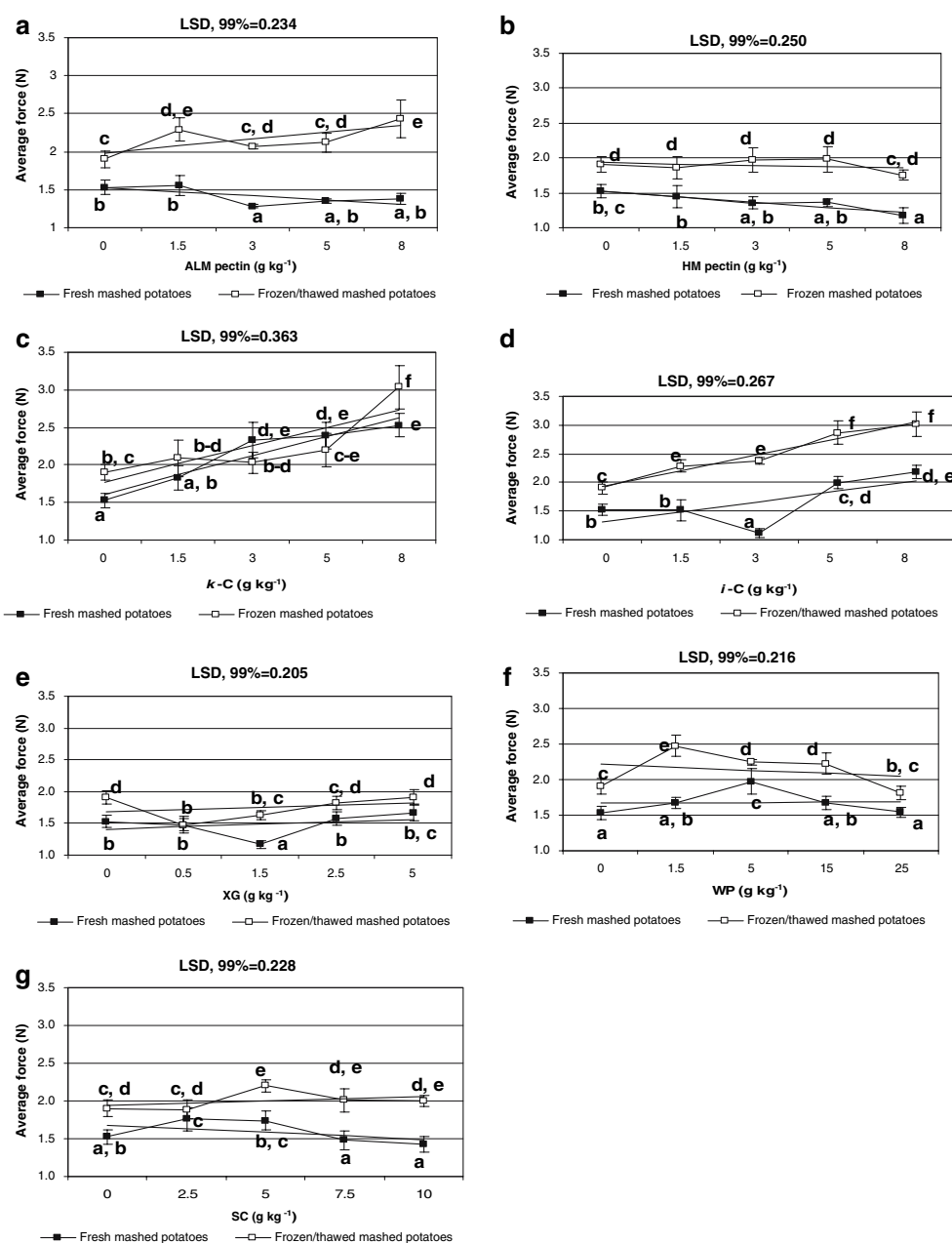
The factors studied had similar effects on the two cone penetration (CP) test parameters, and therefore results of maximum penetration strength have been omitted. Figure 5 shows the effect of biopolymer concentration and freezing

and thawing processes on CP average penetration force. Both concentration and processing of all the biopolymers selected significantly ($P < 0.01$) affected the sample average force, and the interaction between effects was also significant except for the samples with added HM. Adding 3, 5 and 8 g kg⁻¹ of either of the carrageenans (Fig. 5c, d) to F mashed potato significantly ($P \leq 0.01$) increased penetration force, i.e. had the effect of thickening the mash. Also, F samples with 5 g kg⁻¹ added WP (Fig. 5f) required greater penetration force than FC control. On the contrary, the addition of either ALM or HM pectin at 3 and 8 g kg⁻¹, respectively (Figs. 5a, b), to F product significantly

($P \leq 0.01$) reduced penetration force, i.e. weakened the gel structure of the mashed potatoes. In the F/T products, adding 1.5 and 8 g kg⁻¹ ALM, 3, 5 and 8 g kg⁻¹ *k*-C, and 1.5, 3, 5 and 8 g kg⁻¹ *i*-C (Fig. 5a, c, d) increased the penetration force of the samples as compared to F/T C. Also, F/T samples with 1.5, 5 and 15 g kg⁻¹ added WP (Fig. 5f), and 5 g kg⁻¹ added SC (Fig. 5g) presented greater penetration force than F/T C.

In F/T products, the highest average force values were recorded for the mashed potatoes with added *i*-C carrageenan (Fig. 5d), whereas values were lowest in the samples with added XG. For most of the concentrations used,

Fig. 5 Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on cone penetration test average force of mashed potatoes

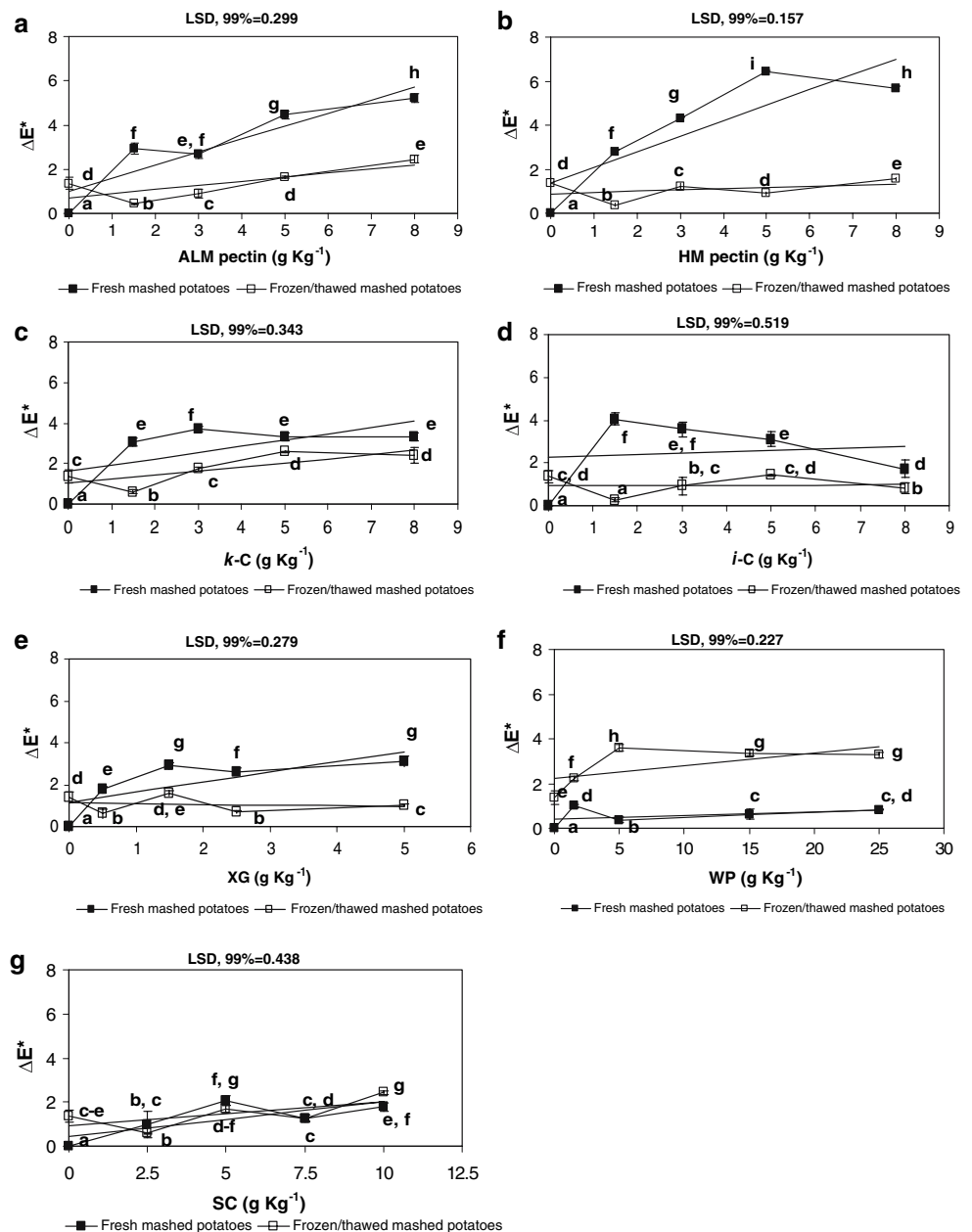


average penetration forces were higher in processed than in fresh samples, also evidencing the utility of the biopolymers as texturizers for mashed potatoes subjected to freezing and thawing. Also, F/T C had a significantly higher force value than FC (from 1.53 to 1.90 N), corroborating ITPA sample consistency results. CP average force and ITPA consistency were positive and significantly correlated in the F samples with added HM, *k*- and *i*-C, XG and SC, whereas in the case of F/T products, correlations between both parameters were significant only when *i*-C and XG were added. We would further note that reproducibility of the instrumental tests was very high, but the coefficients of variation of ITPA consistency were lower.

Changes in colour of final mashed potatoes

In order to study the total colour differences between mashed potatoes, the values of ΔE^* were calculated. The reference taken in all cases was the colour of FC control. The increase in biopolymer concentration and the processing and interaction were significant in all cases (Fig. 6), except for the samples with added SC, where the effect of processing was only significant for controls and samples added at the highest concentration (Fig. 6g). After processing, ΔE^* was 1.37 (Fig. 6), and as a result F/T C was darker than FC, confirming previous findings [1]. Of course, this darkening is unlikely to be of major

Fig. 6 Effects of biopolymer concentration and freezing and thawing processes on the total colour difference of mashed potatoes



importance, since anyone preparing F/T mashed potato is unlikely to have an F sample with which to compare it. As Fig. 6a and b show, the value of ΔE^* increased when the concentration of both pectins increased, mainly in F mashed potatoes. The values of ΔE^* with respect to FC were very much lower after freezing and thawing processes. The trend of the results was similar when *k*-C and XG were added (Fig. 6c, e), although the values of ΔE^* in the fresh product were lower than when the pectins were added. As Fig. 6g shows, ΔE^* also increased when the concentration of SC increased.

Processing had a highly significant effect on the samples with added WP (Fig. 6f), and the differences in colour with respect to FC were greater in the processed products than in their fresh counterparts, but only in this case. The presence of aggregate-like structures of protein particles seems to be associated with interferences in uniform freezing of the product and consequent modification of light reflectance. In contrast, F samples with added WP had lower ΔE^* values than all other F samples. Finally, ΔE^* decreased as the concentration of *i*-C increased, although after freezing and thawing the final colour of the product was similar to that of the samples with added gums. Comparison of the results suggests that the addition of ALM and HM pectins to F mashed potatoes affected the final colour more than any of the other biopolymers, and it would be fair to say that freezing and thawing have a decisive effect on the final colour of the mashed potatoes, so that the differences in colour between the F product and the samples prepared with added hydrocolloids are reduced. F/T mashed potatoes containing WP presented higher ΔE^* values than any other F/T products or their F counterparts.

Changes in sensory texture attributes (TPA)

Tables 3, 4, 5 show results of the multiple range tests for the interaction between biopolymer concentration and freezing/thawing on the panellists' average scores for ITPA sensory attributes as compared to FC and F/T C controls. In general terms, either biopolymer concentration or processing significantly affected ($P < 0.05$) all the sensory attributes scored in the mashed potatoes with added cryoprotectants. The effect of concentration was not significant only in the cases of granularity in samples with added ALM (Table 2) and of fibrousness (Tables 3, 5) in samples with added *k*-C. For its part, the effect of processing was not significant in the cases of homogeneity in samples with added *i*-C (Table 3), granularity in samples with added XG (Table 4) or ease of swallowing in samples with added XG and WP (Table 5).

As Tables 3 and 4 show, granularity was significantly higher in F/T control than in its F counterpart; this indicated a negative effect of freezing and thawing causing

more appreciable granularity, probably due to structural disruption. In F samples with added ALM, *k*-C or WP at any concentration, granularity increased significantly as compared to FC; the differences from fresh control were non-significant only in the cases of F-HM8, F-*i*-C1.5, F-XG0.5, F-XG1.5 and F-SC2.5. In F/T product, granularity decreased significantly with respect to control with the addition of ALM, *i*-C and XG at all the concentrations used (Tables 3, 4); in most cases it increased significantly with the addition of WP, which could be ascribed to phase separation rendering granularity more appreciable. Also, in the F/T samples with added WP, granularity increased with increasing concentration. Another point to note is that there were no significant differences in the scores for granularity between FC and any of the F/T samples with added XG (Table 4).

The scores for both moistures were lower in F/T C control than in the fresh one, indicating that processing dried the samples. In F/T samples with added ALM, *k*- or *i*-C, XG or SC, panellists detected less moisture in both situations with increasing biopolymer concentration, and the scores were lower than in FC, except in the case of moisture perceived before placing the sample in the mouth in F/T-ALM1.5, F/T-ALM3, F/TXG0.5 and F/TXG0.5, which were practically the same as that of the FC. In contrast, in F/T samples with added HM and WP, panellists detected more moisture in both situations with increasing biopolymer concentration; this confirms that neither ingredient exhibited an ability to immobilize water as cited above. In F/T C, scores for stickiness and adhesiveness were higher than in the F counterpart (Table 3). In both F and F/T samples, scores for adhesiveness perceived at the time of preparing the sample for swallowing were higher than those for stickiness perceived at the time of placing the sample in the mouth. In both fresh and processed products, scores for stickiness and adhesiveness increased significantly with increasing biopolymer concentration in the case of samples with added ALM, *k*- and *i*-C, XG and SC, and decreased linearly with increasing HM concentration. In the case of mashed potato with added WP, scores for stickiness and adhesiveness decreased significantly with increasing concentration in the F product. In the F/T samples, scores for stickiness presented no identifiable trend, while again those for the adhesiveness decreased with increasing WP concentration. The processed products generally scored higher than their F counterparts. Also, the highest scores were recorded for the F/T samples with either carrageenan added, especially *i*-C, confirming the results of the ITPA test.

In F/T mashed potato, denseness and firmness also increased significantly with increasing biopolymer concentration in the samples with added ALM, *k*-C, XG and SC, while again in the F/T samples with added HM and WP,

Table 3 Sensory attributes perceived before and at the time of placing the sample in the mouth, and at the time of preparing the sample for swallowing: fresh and frozen/thawed mashed potatoes with added amidated low and high methoxyl (ALM and HM) pectins, kappa- and iota-carrageenans (κ -C and i -C), and controls

Sensory attributes System notation	Perceived before placing the sample in the mouth		Perceived at the time of placing the sample in the mouth					Perceived at the time of preparing the sample for swallowing		
	Granularity	Moisture	Stickiness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness	Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrousness
FC	1.67 a	4.45 d, e	4.45 b	4.62 a	8.05 d	5.92 d	6.42 c, d	5.00 c	6.02 d	1.55 a
F/T C	4.00 e	1.97 a	7.90 e	8.17d	4.07 a	2.30 a	8.45 a	7.97 f	8.22 a	3.12 e
F-ALM1.5	2.40 b	4.72 d, e	4.40 b	5.82 b	5.70 b	5.65 d	5.92 d, e	3.20 a	4.02 f	2.57 d
F-ALM3	2.30 b	5.57 f, g	3.67 a	4.70 a	8.87 e, f	6.27 d, e	5.60 e	4.07 b	3.35 g	2.55 d
F-ALM5	2.70 b, c	5.97 g	6.25 c, d	4.12 a	7.82 d	6.80 e, f	5.65 e	4.70 b, c	4.22 f	1.72 a, b
F-ALM8	3.22 c, d	5.92 g	6.72 d	4.50 a	7.00 c	7.00 f	4.60 f	6.47 d	6.75 c	1.65 a
F/T-ALM1.5	2.27 b-d	5.10 e, f	4.67 b	5.85 b	6.42 c	4.87 c	6.50 c, d	6.50 d	7.62 b	2.35 c, d
F/T-ALM3	2.75 b-d	4.15 c, d	6.02 c	5.97 b	5.62 b	3.55 b	6.70 b, c	7.30 e	8.60 a	2.52 d
F/T-ALM5	3.32 d	3.40 b, c	7.47 e	7.40c	8.35 d, e	3.77 b	7.22 b	7.72 e, f	5.55 d, e	2.12 b-d
F/T-ALM8	3.20 c, d	2.87 b	7.72 e	7.60 c, d	9.15 f	2.42 a	8.15 a	4.70 b, c	5.32 e	1.92 a-c
<i>LSD (95%)</i>	<i>0.58</i>	<i>0.77</i>	<i>0.61</i>	<i>0.72</i>	<i>0.65</i>	<i>0.71</i>	<i>0.64</i>	<i>0.65</i>	<i>0.53</i>	<i>0.46</i>
FC	1.67 a	4.45 c, d	4.45 c	4.62 b	8.05 b	5.92 e, f	6.42 d, e	5.00 c	6.02 c	1.55 a
F/T C	4.00 c, d	1.97 a	7.90 f	8.17 d	4.07 a	2.30 a	8.45 g	7.97 a	8.22 a	3.12 d
F-HM1.5	4.30 d	2.87 b	6.37 e	6.60 c	3.60 a	3.65 b	6.72 e	3.67 e	6.85 b	2.27 c
F-HM3	2.50 b	5.02 d, e	5.47 d	6.12 c	7.67 b	4.02 b	6.20 c-e	4.02 d, e	4.30 f	1.82 a-c
F-HM5	3.40 c	5.95 f	3.85 b	4.57 b	8.25 b, c	6.55 f	5.10 a, b	4.45 c, d	4.62 e, f	1.75 a, b
F-HM8	1.82 a, b	6.80 g	2.60 a	2.22 a	8.12 b, c	5.47 d, e	4.45 a	6.92 b	2.90 g	1.62 a, b
F/T-HM1.5	5.32 e	2.90 b	7.35 f	8.05 d	8.97 c, d	2.85 a	7.67 f	7.40 a, b	7.95 a	3.00 d
F/T-HM3	4.50 d	4.27 c	5.30 d	6.22 c	8.02 b	4.35 b, c	5.97 c, d	5.02 c	5.67 c, d	3.05 d
F/T-HM5	2.40 a, b	4.30 c	3.60 b	6.32 c	8.97 c, d	4.82 c, d	5.62 b, c	4.57 c, d	5.12 d, e	2.07 b, c
F/T-HM8	2.25 a, b	5.20 e	2.85 a	4.82 b	9.30 d	5.07 d	5.27 b	3.97 d, e	4.25 f	1.75 a, b
<i>LSD (95%)</i>	<i>0.79</i>	<i>0.66</i>	<i>0.58</i>	<i>0.68</i>	<i>0.86</i>	<i>0.70</i>	<i>0.70</i>	<i>0.64</i>	<i>0.59</i>	<i>0.50</i>
FC	1.67 a	4.45 b	4.45 b	4.62 b	8.05 d	5.92 e	6.42 b	5.00 b	6.02 b	1.55 a
F/T C	4.00 e	1.97 f	7.90 c	8.17 c, d	4.07 a	2.30 a, b	8.45 d	7.97 d	8.22 c, d	3.12 e
F- κ -C1.5	2.40 b	5.87 a	3.22 a	3.22 a	7.82 c, d	6.45 f	4.72 a	3.47 a	2.57 a	2.07 b, c
F- κ -C3	3.45 d, e	3.32 c	7.42 c	7.77 c	8.45 d-f	2.95 d	7.87 c	6.77 c	7.87 c	2.12 b, c
F- κ -C5	3.22 c, d	3.32 c	7.87 c	8.07 c	7.10 c	2.27 a, b	7.77 c	8.12 d, e	8.15 c, d	2.25 b, c
F- κ -C8	4.02 e	2.27 e, f	8.87 d	8.80 d, e	8.95 e, f	2.55 b-d	9.02 e, f	8.62 e, f	8.72 d, e	2.52 c, d
F/T- κ -C1.5	3.35 d, e	3.25 c	7.60 c	7.72 c	8.25 d, e	3.05 d	7.55 c	7.72 d	7.77 c	1.85 a, b
F/T- κ -C3	2.60 b, c	3.10 c, d	8.62 d	8.85 e	9.15 f	2.40 a-c	9.00 d-f	8.77 f	8.57 d, e	2.02 a-c
F/T- κ -C5	3.02 b-d	2.65 d, e	9.22 d	8.82 d, e	8.50 d-f	2.82 c, d	8.67 d, e	8.80 f	9.15 e, f	2.22 b, c
F/T- κ -C8	5.30 f	1.92 f	8.80 d	9.37 e	5.50 b	1.92 a	9.25 f	9.35 g	9.40 f	2.77 d, e
<i>LSD (95%)</i>	<i>0.70</i>	<i>0.45</i>	<i>0.72</i>	<i>0.66</i>	<i>0.74</i>	<i>0.51</i>	<i>0.55</i>	<i>0.51</i>	<i>0.60</i>	<i>0.51</i>
FC	1.67 a, b	4.45 b	4.45 b	4.62 b	8.05 c	5.92 b	6.42 b	5.00 b	6.02 b	1.55 a
F/T C	4.00 g	1.97 e	7.90 c	8.17 c, d	4.07 a	2.30 d, e	8.45 d, e	7.97 c	8.22 c	3.12 e
F- i -C1.5	1.50 a	5.47 a	3.60 a	4.37 b	6.85 b	6.52 a	4.47 a	3.87 a	3.52 a	1.77 a, b
F- i -C3	2.20 b-d	5.67 a	3.55 a	3.55 a	8.92 d-f	5.52 b	4.17 a	3.50 a	3.70 a	1.55 a
F- i -C5	2.17 b, c	2.55 c, d	8.12 c	8.05 c	9.02 d-f	3.27 c	7.87 c, d	8.30 c	8.22 c	1.60 a, b
F- i -C8	2.20 b-d	2.07 d, e	9.15 d	8.75 e	8.67 d	2.20 d-f	9.00 e, f	9.07 e, f	9.12 d	2.40 d
F/T- i -C1.5	2.92 e, f	2.82 c	9.27 d	8.62 d, e	8.77 d, e	2.62 d	7.70 c	8.47 c, d	8.50 c	1.97 c
F/T- i -C3	2.72 d, e	2.15 d, e	9.17 d	8.87 e	9.47 f, g	1.92 e, f	8.97 e, f	8.97 d, e	9.10 d	1.80 a, b
F/T- i -C5	2.47 c-e	2.00 e	9.45 d	8.65 d, e	9.67 g	1.70 f	9.40 f	9.40 e, f	9.62 e	1.52 a

Table 3 continued

Sensory attributes	Perceived before placing the sample in the mouth		Perceived at the time of placing the sample in the mouth					Perceived at the time of preparing the sample for swallowing		
	Granularity	Moisture	Stickiness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness	Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrousness
F/T- <i>i</i> -C8	3.35 f	1.85 e	9.55 d	9.15 e	9.30 e-g	1.77 f	7.47 c	9.62 f	9.60 e	1.60 a, b
<i>LSD</i> (95%)	0.55	0.50	0.40	0.55	0.55	0.51	0.70	0.58	0.40	0.40

Different letters in the same column for each biopolymer selected indicate significant differences $P < 0.05$

LSD least significant difference; values are given as mean scores of eight determinations

scores for both sensory attributes decreased significantly with increasing concentration of these ingredients. In the F/T samples with added *i*-C, there were no significant differences between samples in the scores for denseness (Table 3), while in these samples, firmness scores increased with increasing concentration up to 5 g kg^{-1} . In both controls and samples with added cryoprotectants, scores for denseness and firmness were lower in F products than in their F/T counterparts, again confirming ITPA results. Also, the processed control scored lower than the FC for homogeneity. Scores awarded to this attribute in F/T-ALM5, F/T-ALM8, F/T-HM1.5, F/T-HM3, F/T-HM5, F/T-HM8, F/T-*k*-C1.5, F/T-*k*-C3, F/T-*k*-C5, F/T-*i*-C1.5, F/T-*i*-C3, F/T-*i*-C5, F/T-*i*-C8, F/T-XG0.5, F/T-XG1.5, F/T-XG2.5 and F/T-XG5 samples were significantly equal to or higher than those awarded to FC, indicating that processing of the samples with added hydrocolloids rendered homogeneity more appreciable. The lowest scores for this attribute were recorded for products with added dairy proteins, while the highest scores were awarded to the samples with added xanthan gum (Table 4). Cohesiveness was scored higher in F/T C than in FC control. In both F and F/T samples with either carrageenan (Table 2) or XG (Table 4) added, there was a significant linear increase of this attribute with increasing concentration. In contrast, in both F and F/T samples, there was a significant linear decrease in cohesiveness with increasing concentration of either dairy protein (Table 4).

Also, scores for fibrousness perceived at the time of preparing the sample for swallowing were highest in the samples with added dairy proteins, especially when WP was added before processing of mashed potatoes; addition of WP or SC produced fibrous-like structures, which may have been a consequence of phase separation. TPA did not include any taste attribute, but panellists found that the addition of whey protein to the mashed potatoes produced an unpleasant taste. Panellists further found that the addition of 7.5 or 10 g kg^{-1} SC gave the mashed potatoes an unfamiliar taste and odour. Certainly, binding of flavour compounds and reduction of taste perception by casein and whey proteins have been reported [48]. Scores for

fibrousness in the F/T samples with added XG were all significantly similar to that of FC, where as found elsewhere, fibrousness is not expected to be easily detectable [1, 25].

Finally, Table 5 shows the effect of biopolymer concentration and processing on the panellists' average scores for the three sensory attributes perceived during the final and residual phases of mastication. In F and F/T products, ease of swallowing decreased significantly with increasing concentration in the samples with either carrageenan, XG or either dairy protein added. The highest scores were awarded to F-XG0.5, F-XG1.5, F/T-XG0.5 and F/T-XG1.5 samples, and all these were higher than the FC control. In both fresh and processed samples with added HM, ease of swallowing tended to augment with increasing biopolymer concentration; indicating that the disruptive effect caused by HM addition was not perceived negatively by the panellists. In turn, in F and F/T products, palate coating increased significantly with increasing concentration in the samples with added ALM, *k*- or *i*-C, XG or WP. For the F samples with added HM and the F/T samples with added SC, this attribute also increased with concentration. In contrast, in the F/T samples with added HM, as in the F product with added SC, palate coating decreased with increasing quantities of added biopolymer. Higher palate coating is associated with a sensation of prolonged presence on the palate after swallowing and is therefore believed to negatively affect product sensory quality.

The scores for fibrousness perceived during final and residual phases were significantly higher when dairy proteins were added to the mashed potatoes, and again there were non-significant differences between scores for fibrousness of FC and those of F/T samples with added XG (Table 5). Certainly, both F and F/T samples containing 0.5 and 1.5 g kg^{-1} added XG were judged to be more acceptable than FC, thanks to their creamy mouthfeel, and excessive thickening caused by some biopolymers, mainly the two carrageenans, was judged non-desirable by the panellists.

For each biopolymer selected, correlations (r) were established between ITPA consistency, adhesiveness,

Table 4 Sensory attributes perceived before and at the time of placing the sample in the mouth, and at the time of preparing the sample for swallowing: fresh and frozen/thawed mashed potatoes, with added xanthan gum (XG), dairy proteins (WP and SC), and controls

Sensory attributes	Perceived before placing the sample in the mouth		Perceived at the time of placing the sample in the mouth					Perceived at the time of preparing the sample for swallowing		
	Granularity	Moisture	Stickiness	Denseness	Homogeneity	Moisture	Firmness	Cohesiveness	Adhesiveness	Fibrousness
System notation										
FC	1.67 a	4.45 d, e	4.45 b	4.62 b	8.05 a	5.92 a, b	6.42 b, c	5.00 d	6.02 b	1.55 b-d
F/T C	4.00 d	1.97 a	7.90 f	8.17 e	4.07 b	2.30 f	8.45 a	7.97 a	8.22 a	3.12 a
F-XG0.5	1.72 a	5.90 f	3.42 a	3.97 a	9.30 c, d	6.40 a	4.77 f	3.95 e-g	3.05 f	1.52 b-d
F-XG1.5	1.62 a	4.62 d, e	3.70 a	4.45 a, b	9.32 c, d	5.57 b	5.02 f	3.60 g	3.45 e, f	1.45 c, d
F-XG2.5	2.52 b	3.52 c	4.35 b	4.80 b	9.37 c, d	4.42 c, d	5.62 e	3.72 f, g	4.90 c	1.62 b, c
F-XG5	3.35 c	2.70 b	5.10 c	4.80 b	8.95 c	4.20 d	6.40 c, d	4.40 e	4.32 c, d	1.72 b
F/T-XG0.5	1.80 a	4.77 e	5.10 c	5.72 c	9.52 d	4.90 c	5.85 e	4.20 e, f	3.80 d, e	1.42 c, d
F/T-XG1.5	1.70 a	4.07 c, d	6.00 d	6.50 d	9.72 d	4.42 c, d	5.95 d, e	5.62 c	5.60 b	1.30 d
F/T-XG2.5	1.67 a	2.00 a	7.30 e	7.05 d	9.32 c, d	3.12 e	6.90 c	6.57 b	8.02 a	1.57 b, c
F/T-XG5	2.00 a, b	2.40 a, b	8.07 f	8.85 e	9.47 d	2.80 e, f	7.90 b	7.67 a	8.45 a	1.30 d
<i>LSD (95%)</i>	<i>0.48</i>	<i>0.56</i>	<i>0.48</i>	<i>0.55</i>	<i>0.48</i>	<i>0.52</i>	<i>0.55</i>	<i>0.56</i>	<i>0.62</i>	<i>0.27</i>
FC	1.67 a	4.45 a	4.45 b	4.62 b	8.05 a	5.92 a	6.42 c-e	5.00 b	6.02 c	1.55 a
F/T C	4.00 b	1.97 f, g	7.90 e	8.17 f	4.07 d	2.30 g	8.45 a	7.97 f	8.22 a	3.12 b, c
F-WP1.5	5.40 d	2.80 d, e	6.67 d	5.20 b, c	7.70 a	2.82 e-g	6.92 c	8.02 f	8.10 a	3.30 b-d
F-WP5	4.70 c	2.80 d, e	6.62 d	5.95 d	6.07 b	2.70 f, g	5.72 f	5.02 b	8.00 a	3.67 c, d
F-WP15	4.95 c, d	3.97 a, b	5.65 c	5.35 c	5.92 b	4.90 b	5.87 e, f	5.30 b	5.42 e	2.95 b
F-WP25	8.35 f, g	3.57 b, c	3.25 a	3.17 a	2.67 f	3.77 c, d	4.22 g	3.37 a	3.02 f	7.02 f
F/T-WP1.5	6.70 e	1.62 g	7.15 d	7.85 f	6.30 b	2.92 e, f	7.65 b	7.60 e, f	7.22 b	3.77 d
F/T-WP5	8.02 f	3.17 c, d	5.45 c	6.75 e	5.12 c	3.32 d, e	6.72 c, d	7.17 e	5.90 c, d	5.07 e
F/T-WP15	8.75 g, h	2.32 e, f	8.72 f	6.70 e	3.40 e	4.20 c	6.22 d-f	6.05 c	5.10 e	8.07 g
F/T-WP25	9.07 h	4.32 a	6.67 d	6.30 d, e	3.27 e, f	5.25 b	6.45 c, d	6.62 d	5.55 d, e	7.52 f, g
<i>LSD (95%)</i>	<i>0.64</i>	<i>0.66</i>	<i>0.54</i>	<i>0.59</i>	<i>0.66</i>	<i>0.57</i>	<i>0.56</i>	<i>0.54</i>	<i>0.46</i>	<i>0.64</i>
FC	1.67 a	4.45 a	4.45 a	4.62 a	8.05 e	5.92 a	6.42 b	5.00 a	6.02 b	1.55 a
F/T C	4.00 b	1.97 f	7.90 d, e	8.17 e, f	4.07 a	2.30 e	8.45 d	7.97 c	8.22 c, d	3.12 c
F-SC2.5	2.52 a	4.32 a	5.60 b	7.07 d	9.02 f	5.57 a	7.00 b, c	8.10 c, d	5.12 a	2.35 b
F-SC5	4.25 b	3.27 b, c	6.95 c	5.85 b, c	7.12 d	3.47 c	6.67 b, c	7.92 c	7.92 c	3.05 c
F-SC7.5	4.70 b	2.62 d, e	8.15 d, e	6.37 c	8.27 e	2.67 d, e	5.27 a	6.97 b	7.82 c	4.37 d
F-SC10	7.45 c	2.45 d, e	8.77 f, g	5.52 b	4.37 a	3.02 c, d	5.65 a	4.90 a	8.75 d, e	5.85 e
F/T-SC2.5	4.02 b	3.45 b	7.77 d	7.17 d	5.05 b	4.40 b	6.72 b, c	9.20 e	8.32 c, d	6.30 e
F/T-SC5	4.85 b	2.45 d, e	7.70 d	7.60 d, e	6.65 c, d	2.22 e	7.22 c	9.07 e	9.00 e, f	4.80 d
F/T-SC7.5	4.35 b	2.82 c, d	8.77 f, g	7.82 e	6.27 c	2.42 d, e	7.20 c	8.50 d	9.02 e, f	2.45 b
F/T-SC10	6.60 c	2.32 e, f	9.10 g	8.55 f	7.15 d	2.45 d, e	7.22 c	7.65 c	9.40 f	2.77 b, c
<i>LSD (95%)</i>	<i>0.86</i>	<i>0.46</i>	<i>0.60</i>	<i>0.64</i>	<i>0.63</i>	<i>0.66</i>	<i>0.67</i>	<i>0.52</i>	<i>0.56</i>	<i>0.57</i>

Different letters in the same column for each biopolymer selected indicate significant differences $P < 0.05$

LSD least significant difference; values are given as mean scores of eight determinations

cohesiveness, CP average penetration, and moisture, stickiness, adhesiveness, denseness, firmness and cohesiveness from sensory TPA analysis. Since the trend of instrumental and sensory texture attributes with increasing concentration was not always the same in the F samples and in their F/T counterparts, correlations were established separately for the fresh product and the processed product. Tables showing all the correlations have been omitted

for the sake of brevity. Only the main points relating to correlations between instrumental parameters and sensory texture attributes are mentioned for each analysis. Correlations were poor in the F mashed potato with added ALM pectin, the strongest being the correlation between CP average force and moisture perceived before placing the sample in the mouth (-0.59); in the F/T product, on the other hand, the strongest correlation was between ITPA

Table 5 Sensory attributes perceived during the final and residual phases of mastication of fresh and frozen/thawed mashed potatoes, with different cryoprotectants added, and controls

Sensory attributes	Perceived during the final and residual phases of mastication process		
	Ease of swallowing	Palate coating	Fibrousness
System notation			
FC	8.42 a, b	4.15 c	1.37 a
F/T C	7.75 c	5.75 e	3.35 e
F-ALM1.5	9.00 a	2.80 b	2.57 d
F-ALM3	7.00 d, e	1.85 a	2.22 b-d
F-ALM5	7.60 c, d	2.30 a, b	2.17 b-d
F-ALM8	4.27 h	6.32 e	1.35 a
F/T-ALM1.5	5.05 g	4.90 d	2.27 b-d
F/T-ALM3	6.67 e, f	3.77 c	2.37 c, d
F/T-ALM5	6.35 f	5.00 d	2.00 b, c
F/T-ALM8	8.12 b, c	7.95 f	1.87 b
<i>LSD (95%)</i>	0.65	0.66	0.47
FC	8.42 a-d	4.15 b	1.37 a
F/T C	7.75 d, e	5.75 c	3.35 b, c
F-HM1.5	4.97 g	2.62 a	3.72 c
F-HM3	8.55 a-c	5.67 c	1.85 a
F-HM5	7.17 e	7.77 e, f	1.62 a
F-HM8	8.70 a, b	7.25 d, e	1.90 a
F/T-HM1.5	7.77 c-e	8.35 f, g	2.87 b
F/T-HM3	6.37 f	8.87 g	3.07 b
F/T-HM5	8.27 b-d	7.55 e	1.70 a
F/T-HM8	9.07 a	6.67 d	1.72 a
<i>LSD (95%)</i>	0.78	0.78	0.55
FC	8.42 e	4.15 a	1.37 a
F/T C	7.75 d	5.75 c	3.35 d
F-κ-C1.5	8.25 d, e	5.75 c	1.82 a, b
F-κ-C3	6.85 c	6.90 d	1.80 a, b
F-κ-C5	5.27 b	6.77 d	2.07 b, c
F-κ-C8	4.80 b	7.42 d, e	2.30 b, c
F/T-κ-C1.5	5.05 b	3.52 a	1.95 b
F/T-κ-C3	4.90 b	4.00 a	1.92 b
F/T-κ-C5	4.07 a	4.95 b	2.15 b, c
F/T-κ-C8	4.07 a	7.62 e	2.55 c <
<i>LSD (95%)</i>	0.62	0.66	0.52
FC	8.42 a	4.15 b	1.37 a
F/T C	7.75 b	5.75 c	3.35 d
F-i-C1.5	8.92 a	3.05 a	1.60 a, b
F-i-C3	7.05 c	4.75 b	1.55 a, b
F-i-C5	5.57 d	7.37 d	1.85 b, c
F-i-C8	3.50 f	8.77 e	1.62 a, b
F/T-i-C1.5	7.45 b, c	5.45 c	2.20 c
F/T-i-C3	5.12 d, e	5.50 c	1.72 a, b
F/T-i-C5	4.95 e	5.60 c	1.50 a, b
F/T-i-C8	3.22 f	7.52 d	1.57 a, b
<i>LSD (95%)</i>	0.62	0.67	0.38

Table 5 continued

Sensory attributes	Perceived during the final and residual phases of mastication process		
	Ease of swallowing	Palate coating	Fibrousness
System notation			
FC	8.42 c	4.15 b	1.37 a, b
F/T C	7.75 b	5.75 c, d	3.35 d
F-XG0.5	9.10 d	3.45 a	1.40 a, b
F-XG1.5	9.17 d	5.47 c	1.72 c
F-XG2.5	7.97 b, c	6.22 d	1.57 b, c
F-XG5	7.70 b	7.70 f	1.72 c
F/T-XG0.5	9.35 d	5.42 c	1.50 a-c
F/T-XG1.5	9.67 d	5.75 c, d	1.20 a
F/T-XG2.5	7.05 a	6.02 c, d	1.37 a, b
F/T-XG5	7.52 a, b	6.97 e	1.32 a, b
<i>LSD (95%)</i>	0.65	0.68	0.31
FC	8.42 a	4.15 b, c	1.37 a
F/T C	7.75 a	5.75 d	3.35 b
F-WP1.5	5.30 c, d	5.95 d	4.67 c
F-WP5	5.32 c, d	5.67 d	3.42 b
F-WP15	5.67 c, d	6.90 e	3.17 b
F-WP25	2.37 g	7.90 f	6.05 d
F/T-WP1.5	5.85 c	3.60 a, b	4.65 c
F/T-WP5	5.07 d, e	3.52 a, b	5.02 c
F/T-WP15	4.47 e	3.50 a	8.15 e
F/T-WP25	3.32 f	4.77 c	8.30 e
<i>LSD (95%)</i>	0.65	0.64	0.52
FC	8.42 a	4.15 a	1.37 a
F/T C	7.75 b	5.75 c	3.35 d
F-SC2.5	7.55 b	7.57 d	2.65 c
F-SC5	6.25 c	6.35 c	3.60 d
F-SC7.5	4.52 d	4.50 a, b	4.42 e
F-SC10	3.47 e	5.07 b	5.35 f
F/T-SC2.5	7.30 b	4.55 a, b	6.15 g
F/T-SC5	5.87 c	5.92 c	4.60 e
F/T-SC7.5	3.12 e	7.50 d	3.55 d
F/T-SC10	3.62 e	7.75 d	2.00 b
<i>LSD (95%)</i>	0.59	0.67	0.59

Different letters in the same column for each biopolymer selected indicate significant differences, $P < 0.05$

LSD least significant difference; values are given as mean scores of eight determinations

adhesiveness and adhesiveness perceived at the time of preparing the sample for swallowing (0.87).

In the case of F samples with added HM pectin, the strongest correlation was between ITPA consistency and denseness (0.86), whereas in F/T product the strongest correlation was between ITPA cohesiveness and moisture perceived before placing the sample in the mouth (−0.63). In the case of F mashed potato with added *k*-C, the

strongest correlation was found between CP average force and moisture perceived at the time of placing the sample in the mouth (-0.88), whereas in F/T product the strongest correlation was between CP average force and cohesiveness perceived at the time of preparing the sample for swallowing (0.74). In the case of F mashed potato with added *i*-C, ITPA consistency and adhesiveness and CP average force correlated significantly with all the sensory attributes mentioned. The strongest correlation was between CP average force and denseness (0.92). In the case of F/T mashed potato, the strongest correlation was between ITPA adhesiveness and adhesiveness perceived at the time of preparing the sample for swallowing (0.86).

In the case of F mashed potato with added XG, the strongest correlation was found between ITPA cohesiveness and adhesiveness perceived at the time of preparing the sample for swallowing (-0.76). However, in the case of F/T product with added XG, ITPA consistency and adhesiveness and CP average force significantly correlated with all the sensory attributes mentioned. The strongest correlation was between ITPA consistency and moisture perceived before placing the sample in the mouth (-0.92). In the case of F mashed potato with added WP, the strongest correlation was between ITPA consistency and moisture perceived at the time of placing the sample in the mouth (-0.78), whereas in the F/T product, the strongest correlation was between ITPA cohesiveness and adhesiveness perceived at the time of preparing the sample for swallowing (0.73). In the case of F mashed potato with added SC, the strongest correlation was between CP average force and sensory firmness (0.69), whereas in frozen/thawed product, the strongest correlation, between ITPA cohesiveness and stickiness perceived at the time of placing the sample in the mouth, was lower (0.57).

Conclusions

Hydrocolloid stabilizers can be used in frozen/thawed mashed potatoes to adjust the consistency and texture. When used in sufficient concentrations, hydrocolloids improve the consistence, helping to enhance intermolecular binding after freezing and thawing. This could be the result of binding of water by hydrocolloid molecules, causing an increase in the resistance to flow in the case of the samples with added ALM, *k*- or *i*-C, XG or SC. The effect of *k*-carrageenans was associated with a more structured system, while a disruptive effect was observed when 8 g kg^{-1} of HM pectin were added to mashed potatoes. More studies are needed to elucidate the origin of this behaviour. ALM and HM pectins affected more significantly the colour of the product. However, processing significantly reduced ΔE^* with respect to FC, except for samples with added

WP. F/T mashed potatoes containing WP presented higher ΔE^* values than any other F/T products or their F counterparts. The amounts of dairy proteins that can be used are limited by their effects on the taste and odour of the product. Taking the data overall, the results show that amidated ALM pectin, *k*- and *i*-C and XG are suitable for improving the mechanical properties of mashed potatoes, although the amounts of carrageenans that can be used are limited by their effects on the stickiness of the product. Of these hydrocolloids, samples containing 0.5 and 1.5 g kg^{-1} added XG were preferred for sensory reasons. In the given experimental conditions, HM pectin, WP and SC are not suitable for use in mashed potatoes. ITPA consistency correlated well with sensory texture attributes and appeared to be more precise, repeatable and suitable than any other mechanical parameters as a means of analysing the effects of biopolymer concentration and processing on the texture of this type of products. And finally, the authors are researching into mixtures of different biopolymers to achieve optimum effects.

Acknowledgments The authors wish to thank the Spanish Ministry of Education and Science for financial support (AGL2004-01780) and Premium Ingredients, SL for the donation of ingredients. Author C Fernández wishes to thank the CAM for the fellowship awarded for her doctoral thesis.

References

1. Alvarez MD, Canet W, Fernández C (2005) J Sci Food Agric 85:2327–2340. doi:10.1002/jsfa.2264
2. Peksa A, Apeland J, Gronnerod S, Magnus E-M (2002) Food Chem 76:311–317
3. Alvarez MD, Canet W (2001) Lebensm Wiss u Technol 34:549–555. doi:10.1006/fstl.2001.0805
4. Downey G (2003) Int J Food Sci Technol 38:857–868
5. Fernández C, Alvarez MD, Canet W (2006) Int J Food Sci Technol 41:577–595. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.01119.x
6. Sych J, Lacroix C, Adamounou LT, Castaigne F (1990) J Food Sci 55:356–360
7. Bolliger S, Wildmoser H, Goff HD, Tharp BW (2000) Int Dairy J 10:791–797
8. Dickinson E (1998) Trends Food Sci Technol 9:347–354
9. Marcotte M, Taherian AR, Trigui M, Ramaswamy HS (2001) J Food Eng 48:157–167
10. Koksoy A, Kilic M (2004) Food Hydrocolloid 18:593–600. doi:10.1016/j.foodhyd.2003.10.002
11. Basak S, Ramaswamy HS (1994) J Food Eng 21:385–393
12. Ramaswamy HS, Basak S (1992) J Food Sci 57:357–360
13. Tárrega A, Costell E, Rao MA (2006) Food Sci Technol Int 12:253–260. doi:10.1177/1082013206065551
14. Mandala IG (2005) J Food Eng 66:291–300. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.03.020
15. Norton IT, Frith WJ (2001) Food Hydrocolloid 15:543–553
16. Tavares C, Monteiro SR, Moreno N, Lopes da Silva JA (2005) Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 270–271:213–219. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.014
17. Chaisawang M, Supphantharika M (2006) Food Hydrocolloid 20:641–649. doi:10.1016/j.foodhyd.2005.06.003

18. Chaisawang M, Supphantharika M (2005) Carbohydr Polym 61:288–295. doi:10.1016/j.carbpol.2005.04.002
19. Shi XH, BeMiller JM (2002) Carbohydr Polym 50:7–18
20. Mandala I, Michon C, Launay B (2004) Carbohydr Polym 58:285–292. doi:10.1016/j.carbpol.2004.07.003
21. Morikawa K, Nishinari K (2000) Food Hydrocolloid 14:395–401
22. Korus J, Juszczak L, Witzak M, Achremowicz B (2004) Int J Food Sci Technol 39:641–652. doi:10.1111/j.1365-2621.2004.00823.x
23. Avarez MD, Canet W, Fernández C (2007) J Sci Food Agric (in press). doi:10.1002/jsfa.2821
24. Downey G (2002) Int J Food Sci Technol 37:869–877
25. Canet W, Alvarez MD, Fernández C, Tortosa ME (2005) Int J Food Sci Technol 40:481–493. doi:10.1111/j.1365-2621.2004.00945.x
26. Montero P, Pérez-Mateos M (2002) Food Hydrocolloid 16:375–385
27. AOAC (1990) In: Helrich K (ed) Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, 15th edn. Arlington
28. Smith O (1987) In: Talburt WF, Smith O (eds) Transport and storage of potatoes. Van Nostrand Reinhold, New York, pp 203–285
29. Alvarez MD, Canet W, Tortosa ME (1997) Z Lebensm Unters Forsch A 204:356–364
30. Rico R, Alvarez MD, Canet W (1995) Eurofach Electrón 18:60–65
31. CIE (1995) Industrial colour-difference evaluation. Publication no. 116. CIE Central Bureau, Vienna
32. Baixauli R, Salvador A, Fiszman SM, Calvo C (2002) Eur Food Res Technol 215:457–461. doi:10.1007/s00217-002-0605-z
33. UNE 87025 (1996) *Manual de análisis sensorial. Tomo I – Alimentación*. pp. 167–186. Madrid: Aenor
34. Tecante A, Doublier JL (1999) Carbohydr Polym 40:221–231
35. Baeza RI, Carp DJ, Pérez OE, Pilosof AMR (2002) Lebensm Wiss u-Technol 35:741–747. doi:10.1006/food.2002.0938
36. Mleko S, Li-Chan ECY, Pikus S (1997) Food Res Int 30:427–433
37. Barrera AM, Ramírez JA, González-Cabria JJ, Vázquez M (2002) Food Hydrocolloid 16:441–447
38. Uresti RM, Ramírez JA, López-Arias N, Vázquez M (2003) Food Chem 80:551–556
39. Liehr M, Kuliche WM (1996) Starch-Starke 48:52–57
40. Schorsch C, Clark AH, Jones MG, Norton IT (1999) Colloids Surf B 12:317–329
41. Schorsch C, Jones MG, Norton IT (1999) Food Hydrocolloid 13:89–99
42. Bourriot S, Garnier C, Doublier J-L (1999) Food Hydrocolloid 13:43–49
43. de Bont PW, van Kempen GMP, Vreeker R (2002) Food Hydrocolloid 16:127–138
44. de Bont PW, Luengo Hendriks CL, van Kempen GMP, Vreeker R (2004) Food Hydrocolloid 18:1023–1031. doi:10.1016/j.foodhyd.2004.04.007
45. Pons M, Fiszman SM (1996) J Texture Stud 27:597–624
46. Alvarez MD, Canet W, López ME (2002) Eur Food Res Technol 215:13–20. doi:10.1007/s00217-002-0515-0
47. Fiszman SM, Pons M, Damásio MH (1998) J Texture Stud 29:449–508
48. Koksoy A, Kilic M (2004) Food Hydrocolloid 18:593–600. doi:10.1016/j.foodhyd.2003.10.002

5. DISCUS IÓN GENERAL

Los tres capítulos que componen este trabajo, se han planteado con el fin de abordar los cinco objetivos específicos propuestos, para acometer el objetivo principal del mismo: Caracterizar reológicamente y optimizar la textura de puré de patata natural (*Solanum tuberosum* L, cv. *Kennebec*), tanto fresco como congelado/descongelado, evaluando el efecto de los distintos tratamientos térmicos que constituyen el proceso de congelación (escaldado, congelación, descongelación y conservación al estado congelado), realizados en distintos medios de tratamiento y/o bajo diferentes especificaciones de temperatura-tiempo, así como establecer el efecto de la adición de diferentes crioprotectores.

En beneficio de una mejor comprensión de la investigación realizada, la discusión general se ha dispuesto manteniendo, dentro de lo posible, el planteamiento establecido a nivel de objetivos y trabajo experimental. En tal sentido la discusión se ha configurado en tres grandes apartados que recogen los aspectos relativos a cada uno de los capítulos que componen el trabajo experimental.

El **apartado I** (que engloba los puntos 5.1 - 5.3), se centra en la discusión de la *caracterización reológica global de los distintos tipos de puré estudiados* en esta memoria, tanto frescos como congelados/descongelados. Posteriormente, se estudia como las *distintas temperaturas* de ensayo del puré, conjuntamente con el procesamiento, afectan dicho comportamiento reológico, así como sus propiedades texturales y sensoriales, para encontrar una temperatura óptima de consumo con la que se realizaran los ensayos posteriores. Asimismo, se evalúa el *efecto de la velocidad de congelación y el modo de descongelación*, como primera estrategia para mantener o mejorar la calidad del puré de patata sometido a dichos procesos, y después de ser conservado al estado congelado durante un periodo máximo de un año.

En el **apartado II** (puntos 5.4 y 5.5), se analiza la efectividad de un *pretratamiento térmico previo* a la elaboración del puré de patata en estudio, como estrategia adicional para la mejora de la calidad de dicho puré de patata después de ser congelado y descongelado.

Por último, en el **apartado III** (que corresponde al punto 5.6), se discute como diversos *crioprotectores* afectan la calidad del puré de patata y el papel que desempeñan cuando este producto se ha sometido a procesos de congelación y descongelación. Con ello se pretende seleccionar el hidrocoloi de o hidrocoloides más adecuados en dicha formulación, para mejorar la eficiencia y optimización continua de los diversos procesos térmicos a los que se verá sometida.

Si bien la información manejada en la discusión general procede de las publicaciones que configuran esta memoria, se ha considerado de interés la inclusión de varios anexos, por cuanto reflejan un esfuerzo investigador de naturaleza complementaria, que puede contribuir a un mejor entendimiento de algunos de los aspectos examinados.

En el anexo III se muestra el estudio relativo al “*Efecto de la adición de diferentes mezclas de crioprotectores en la calidad final de puré de patata natural fresco y congelado*”.

En el anexo IV, se presenta el estudio del “*Efecto de la temperatura, geometría, espesor de muestra y fricción superficial en las propiedades reológicas oscilatorias de puré de patata*”.

5.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL PURÉ DE PATATA

5.1.1. El puré de patata como fluido pseudoplástico

De acuerdo con la clasificación de comportamiento de flujo independiente del tiempo de alimentos fluidos y semisólidos, los purés de patata estudiados, elaborados sin y con biopolímeros añadidos, muestran un **comportamiento no newtoniano pseudoplástico con umbral de fluencia**, es decir, son fluidos para los cuales, sin que exista una proporcionalidad constante, al aumentar el esfuerzo de cizalla, la velocidad de deformación también aumenta, pero más rápidamente. Ello significa que en el puré de patata la viscosidad aparente disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Más concretamente, conforme a Rao (1999a), el diagrama de cizalla básico que representa la velocidad de deformación frente al esfuerzo de cizalla en los purés de patata estudiados es consecuentemente bien representado por el modelo de Herschel-Bulkley. El comportamiento pseudoplástico del puré de patata se justifica no sólo por el ajuste de los resultados experimentales de la tensión de cizalla en función de la velocidad de deformación a varios modelos empíricos de flujo, sino también por la obtención de valores del índice de comportamiento de flujo inferiores a uno ($n < 1$). Así, los índices de la potencia del modelo de Herschel-Bulkley (n_H) y de Ostwald-de Waele (n) son menores que la unidad, representativos de que el puré de patata natural y comercial, tanto fresco como procesado, son fluidos pseudoplásticos. Este comportamiento pseudoplástico puede ser explicado por la ruptura de una estructura reticular de moléculas de polisacáridos durante el cizallamiento, tal y como describen Morris (1989) y Bhandari y col. (2002). En un sistema reticular, la velocidad de ruptura de las interacciones moleculares existentes es superior a la velocidad de reformación de las mismas con el aumento de la velocidad de deformación. El resultado es menor resistencia intermolecular al flujo y menor viscosidad aparente. Por otro lado, en este tipo de fluidos con umbral de fluencia, la curva de esfuerzo de cizalla es cóncava ascendente y no comienza en el origen del gráfico esfuerzo de cizalla-velocidad de deformación, es decir, este tipo de fluidos necesitan superar un valor de esfuerzo de cizalla, σ_0 , para empezar a fluir. Este mismo comportamiento se ha observado en diferentes alimentos semisólidos, tales como ketchup, mostaza, mayonesa, concentrados de tomate (Rao y col., 1981; Rao, 1999a,b), suspensiones de polvo de pepitas de tamarindo (Bhattacharya y col., 1991), purés de mango, papaya y melocotón (Guerrero

y Alzamora, 1998), puré de batata (Kyereme y col., 1999), *kochujang* (pasta picante de semilla de soja y pimienta) (Yoo, 2001), puré de cebolla (Ahmed y col., 2001) y potitos elaborados a base de puré de batata (Ahmed y Ramaswamy, 2006), crema de champiñón y crema de espárrago comercial (Cancela y col., 2007) y en muchos otros productos semisólidos (Dervisoglu y Kokini, 1986). Dutta y col. (2006) observaron que con el incremento de temperatura desde 60 a 100 °C, el puré de calabaza se comporta asimismo como un fluido pseudoplástico con umbral de fluencia, el cual disminuye exponencialmente con la temperatura.

En concentrados de zumo de tamarindo, los valores de n estuvieron comprendidos en el intervalo de 0,43 a 0,78, (Ahmed y col., 2007) y no mostraron una tendencia clara de variación con la temperatura de la muestra. Los valores de n obtenidos para el puré natural fresco estudiado están comprendidos entre 0,070 y 0,11, indicando que el carácter pseudoplástico del puré natural fresco es muy superior al de los mencionados concentrados de zumo. Sin embargo, Missaire y col. (1990) obtuvieron valores del índice de la potencia en suspensiones no estructuradas de compota de manzana comprendidos en un intervalo muy similar (0,06-0,12) al observado en el puré de patata. Por el contrario, las pastas de harina de arroz presentan un comportamiento pseudoplástico sin umbral de fluencia (Wang y Sun, 1999). De acuerdo a Holdsworth (1971) y Rao (1977a), el comportamiento pseudoplástico que exhiben numerosos alimentos puede atribuirse a la presencia de sustancias de alto peso molecular, como es el caso de los polisacáridos, de sólidos dispersos en la fase líquida, y de contenidos proteicos y sales solubles en baja concentración.

Los purés de patata naturales elaborados en este estudio son en sí mismos sistemas combinados que contienen almidón procedente de la patata, proteína desnaturalizada proveniente de la leche, calcio, agua y sal. Por lo tanto, el comportamiento pseudoplástico observado, podría ser consecuencia tanto de la presencia de almidón de patata en la fase líquida, como de sal y proteína en concentraciones bajas. Si además a estos purés se les adicionan biopolímeros (tanto hidrocoloides como proteínas lácteas), el comportamiento pseudoplástico que manifiesta el puré de patata puede adscribirse al comportamiento de flujo característico tanto del almidón de patata como de los biopolímeros agregados. La reología de los biopolímeros es generalmente no newtoniana y se ha observado que ellos aportan ese carácter no newtoniano a diferentes aderezos y salsas, incluso cuando se adicionan en concentraciones muy bajas (Ford y col., 1997). Se ha señalado que las mezclas de

almidón pueden ser pseudoplásticas (BeMiller y Whistler, 1996), especialmente cuando los gránulos de almidón están significativamente hinchados, de manera que se deforman cuando se someten a esfuerzos de cizalla (Bagley y Christianson, 1982). Desde un punto de vista estructural, el puré de patata elaborado sin y con crioprotectores añadidos, al igual que otras suspensiones de alimentos, puede considerarse compuesto de partículas sólidas dispersas en un medio continuo debido a la adición de los diferentes ingredientes. Asimismo, el puré de patata natural estudiado presenta una textura relativamente homogénea, junto con una estructura reticular fuerte debido a la gelatinización del almidón y a las interacciones entre las partículas de sus componentes ocasionadas por el propio proceso de elaboración y el procesado. Yoo y Choi (1999) observaron un comportamiento similar en *kochujang*.

5.1.2. El puré de patata como gel débil

Se ha estudiado el efecto que la temperatura de la muestra y el procesado tienen en la forma de los espectros mecánicos derivados de las medidas oscilatorias, utilizando regresiones lineales de la frecuencia frente al módulo elástico (G') y viscoso (G''), respectivamente. Egelandsdal y col. (1986) propusieron que el grado de dependencia de la componente elástica con la frecuencia podía ser expresado cuantitativamente por una constante, n' , la cual es la pendiente de una representación log-log de G' frente a la frecuencia de oscilación, ω . En el puré de patata tanto fresco como congelado/descongelado, elaborado con y sin crioprotectores añadidos, se observó una respuesta predominantemente elástica, con valores del módulo de almacenamiento más elevados que los del módulo de pérdida en todo el intervalo de frecuencia estudiado, confirmando la naturaleza pseudoplástica del producto.

Desde un punto de vista estructural, los geles verdaderos se caracterizan por presentar pendientes nulas en las regresiones lineales de ambos módulos frente a la frecuencia, mientras que los geles débiles y las soluciones altamente concentradas presentan pendientes positivas con valores de G' superiores a los de G'' en un amplio intervalo de frecuencia (Ross-Murphy, 1984). El valor característico de la pendiente de G' para un gel débil es 0,037, y puede compararse con un valor muy superior, 0,840, que corresponde a una solución concentrada (Steffe, 1996).

El puré de patata natural elaborado tanto sin, como con crioprotectores añadidos, así como el puré comercial, presentan pendientes de pequeña magnitud en las

regresiones lineales de ambos módulos frente a la frecuencia, y en la mayoría de las muestras, los valores de las pendientes correspondientes al módulo viscoso (n'') son mayores que aquellos derivados para el módulo elástico (n'), demostrando la dependencia superior de la frecuencia de G'' . La información que proporcionan los barridos de frecuencia de los purés de patata estudiados, evidencia que no son geles verdaderos sino que presentan una estructura encuadrada entre un biopolímero concentrado y un gel verdadero (Dolz y col., 2006); todo ello permite clasificar su comportamiento reológico como característico de gel débil (Ross-Murphy, 1984; Rao y Cooley, 1992). Este comportamiento se ha identificado igualmente en otros productos, tales como pastas de tomate y de almidón de maíz y en puré de batata (Rao y Cooley, 1992; Hirashima y col., 2004; Ahmed y Ramaswamy 2006a). El tipo de biopolímero añadido no altera significativamente la clasificación estructural del sistema, aunque si su consistencia.

En cualquier caso, los valores de n' (que fueron más elevados en el puré comercial que en el puré natural) indican que el puré comercial elaborado a partir de copos deshidratados presenta una estructura de gel más débil que el puré natural. A 55 °C, temperatura seleccionada como óptima para el consumo del puré de patata, se observó un cambio en la dependencia de la frecuencia de las propiedades viscoelásticas determinadas en el intervalo de viscoelasticidad lineal. Para esta temperatura, los valores de n'' fueron inferiores a los de n' , reflejando una influencia mayor de la frecuencia en la componente elástica del producto. La gelatinización de los gránulos de almidón de patata se produce en un intervalo de temperatura variable entre 50 y 60 °C en función de la variedad (Suzuki y col., 1994). La inversión observada en la dependencia de la frecuencia de los módulos viscoelásticos en el puré de patata a 55 °C se atribuye, por lo tanto, al inicio del proceso de gelatinización de los gránulos de almidón presentes en los sistemas.

La forma del espectro mecánico de los purés de patata estudiados es similar al observado por Álvarez y Canet (2001a) en purés congelados de brócoli-patata, zanahoria-patata y apio-patata congelados, por Álvarez y Canet (1999b) en puré de patata elaborado a partir de copos deshidratados, y similar al espectro mecánico de proceso hallado en mayonesa (Choplin y Marchal, 1997). Del mismo modo, el puré de batata reestructurado y no reestructurado, exhibió propiedades reológicas que están más próximas a las de un gel débil que a las de una solución concentrada en el intervalo de frecuencia estudiado (Ma y Barbosa-Canovas, 1997; Fasina y col., 2003). Ahmed y

Ramaswamy (2006a) y Rosalina y Bhattacharya (2002), asimismo observaron un comportamiento de gel débil en potitos infantiles elaborados a base de batata y geles de almidón modificado, respectivamente. En los geles de almidón, el módulo viscoso con una pendiente comprendida en el intervalo ($0,1 < n'' < 0,3$) manifestó una dependencia mayor de la frecuencia comparado con el módulo elástico con pendiente $n' < 0,05$, en los diferentes almidones estudiados. En un intervalo de frecuencia de $0,63$ - $62,9 \text{ s}^{-1}$, las dispersiones aisladas de almidón de maíz y proteína de soja aislada se comportan igualmente como un gel débil (Liao y col., 1996).

Este comportamiento característico de dispersiones macromoleculares se justifica por las asociaciones de segmentos ordenados de cadenas que dan lugar a una red tridimensional débil (Doublier y Cuvelier, 1996). Esta observación está igualmente en consonancia con aquellas hechas para harina de maíz (AOAC, 1984), harina de arroz (Reddy y col., 1994; Chun y Yoo, 2004), harina glutinosa de arroz (Chuang y Yeh, 2002; Yoo, 2005) y harina de patata (AOAC, 1984).

Un parámetro característico en la evaluación del comportamiento viscoelástico de los alimentos semisólidos es el ratio G''/G' que expresa la tangente del ángulo de fase δ ($\tan \delta$), y que mide la energía perdida en comparación con la energía almacenada en un ciclo de deformación. Un ángulo de fase de 90° indica que el material es completamente viscoso mientras que un material elástico se caracteriza por valores del ángulo de fase próximos a 0° (Ahmed y Ramaswamy 2006a,b). Los valores de la $\tan \delta$ de los purés de patata estudiados, naturales, sin y con crioprotectores añadidos, y comerciales, tanto frescos como procesados, fueron inferiores a uno, indicando el predominio de las propiedades elásticas sobre las viscosas. Las propiedades elásticas observadas pueden ser atribuidas a la asociación intermolecular de las cadenas de amilosa lixiviada de los gránulos de almidón, como señalan Chang y col. (2004). Igualmente, los valores de la $\tan \delta$ de dispersiones de harina de batata fueron inferiores a uno y disminuyeron con el aumento de la concentración, indicando el predominio de las propiedades elásticas sobre las viscosas, así como que las dispersiones son más elásticas con el aumento de concentración (Chun y Yoo, 2006).

Se ha observado que el ángulo de fase δ varía entre $5,7^\circ$ a 25°C y $12,2^\circ$ a 65°C , confirmando la naturaleza viscoelástica del puré de patata natural y el ablandamiento de su estructura en la temperatura estudiada más elevada (65°C). En potitos infantiles elaborados a base de puré de batata, Ahmed y Ramaswamy (2006a) observaron

resultados similares, obteniendo valores de δ comprendidos entre 6,7-15,96° en un intervalo de temperatura variable entre 5 y 80 °C.

5.1.3. El puré de patata como gel de almidón

El puré de patata es una masa triturada de tubérculos, y por lo tanto, un gel de almidón al que puede aplicarse ciertas teorías reológicas características de los geles (Álvarez y Canet, 1999b; Fasina y col., 2003). Los geles son definidos como sistemas de dos fases formados por una sustancia sólida disuelta o dispersa en partículas muy pequeñas en una fase líquida, donde el componente disperso y el disolvente se extienden continuamente a través del sistema íntegro, en el que ambas fases están interconectadas (Lapasin y Priel, 1995). Igualmente, un gel de almidón puede considerarse como un compuesto polimérico hidratado en el que los gránulos gelatinizados hinchados, conteniendo principalmente amilopectina, están incrustados y reforzados en una matriz ininterrumpida de cadenas de amilosa entrecruzadas físicamente. En términos coloidales, el puré de patata puede considerarse un sistema disperso que consiste principalmente de células de patata individuales enteras, así como de algunas células destruidas y fragmentos celulares suspendidos en una fase extracelular de almidón (Lamberti y col., 2004).

En este sistema, se ha señalado que la pegajosidad y pastosidad sensorial están estrechamente correlacionadas con la cantidad de almidón libre extracelular (Mullins y col., 1955; Reeve, 1963). El almidón extracelular se genera cuando las células parenquimáticas se rompen o desintegran tras un esfuerzo térmico o mecánico durante el procesado, y dicha fracción de almidón extracelular está principalmente compuesta de amilosa (Reeve, 1967; Escher y col., 1979). En general, tanto la fase continua de amilosa como las células o los gránulos hinchados, contribuyen a las propiedades mecánicas de un gel de almidón (Biliaderis y Juliano, 1993). La gelificación ocurre como resultado de la formación de una estructura reticular interconectada. Evans y Haisman (1979) estudiaron la reología de almidones de patata y maíz a lo largo de un rango moderado de concentraciones y observaron una relación lineal entre el módulo de elasticidad y la concentración. Steeneken (1989) y Keetels y col. (1996) hallaron relaciones lineales similares en el estudio del efecto de la concentración en almidones de patata y maíz ceroso.

En cada alimento son distintos los componentes estructurales responsables de su textura, de manera que cada producto o grupo de productos presenta unas características texturales propias, por lo que el conocimiento de las modificaciones químicas y bioquímicas que sufren los principales componentes responsables de la mayor o menor consistencia de la estructura celular en cada producto, sería también importante para abordar los problemas de calidad en los productos vegetales derivados. El estado de los componentes estructurales en las células de patata tratadas térmicamente determina las características reológicas y texturales de los productos elaborados a base de patata. Tras el tratamiento térmico, las células del tejido de patata experimentan dos cambios estructurales esenciales: la degradación de las sustancias pécticas de la lámina media y de la pared celular por β -eliminación (Keijbets y Pilnik, 1974) y la gelatinización del almidón (Shomer, 1995).

Alonso (1993), a partir de resultados de un estudio en cerezas, señaló que el principal componente estructural determinante de la textura es el material péctico. Sin embargo, en el tubérculo de patata, en el que el almidón es el constituyente mayoritario de la materia seca, el establecimiento de qué componentes estructurales y sus modificaciones son responsables de la firmeza del mismo cuando es sometido a tratamientos térmicos de escaldado/cocción continua siendo, hoy en día, motivo de controversia entre distintos investigadores. Esto se ha atribuido a menudo a la hidratación, hinchamiento, gelatinización y retrogradación del almidón, y a la estabilidad de las sustancias pécticas de la pared celular y la lámina media, o a una combinación de las modificaciones de ambos elementos estructurales (Álvarez, 1996).

En el puré de patata, la lixiviación del almidón soluble durante la ebullición que acompaña a la cocción, podría ser producida por permeabilidad a través de la pared celular porosa, y no como consecuencia de la alteración de la célula. Tras el calentamiento, el almidón gelatinizado hinchado sigue atrapado dentro de la célula mientras que la pared celular permanece intacta (Davis y Gordon, 1984; Shomer, 1995); parece razonable asumir que la pared celular y el almidón gelatinizado confieren sinérgicamente las propiedades estructurales específicas de las células de patata. La ruptura celular ocurre principalmente cuando las fuerzas de cizalla y compresión se aplican durante la operación de triturado, de modo que la cantidad de almidón libre aumenta en el sistema, aunque también muchas células permanecen intactas como agregados celulares (Moledina y col., 1978a).

A su vez, en un gel de almidón, su capacidad para resistir los cambios físicos indeseables que ocurren durante la congelación y la descongelación se conoce como “estabilidad a la congelación-descongelación”. Esta varía considerablemente de acuerdo con la procedencia del almidón (Eliasson y Kim, 1992). Se ha observado que tanto la estructura de la pasta de almidón como el grado de asociación de sus moléculas se modifican gradualmente cuando se someten a ciclos sucesivos de congelación y descongelación. Sucesivas congelaciones pueden dar lugar progresivamente a la formación de una estructura toscamente agregada, donde los orificios y poros son ocupados por cristales de hielo (Álvarez y Canet., 2001a).

5.2. EFFECTO DEL PROCESO DE CONGELACIÓN/DESCONGELACIÓN

Las medidas dinámicas y de textura acompañadas del estudio histológico de los purés de patata mediante microscopía electrónica de barrido (Capítulo I.1 y I.3), así como los parámetros de la ley de la potencia (Capítulo I.2), permiten apreciar cómo el efecto del procesado fue significativamente distinto en la estructura, el comportamiento reológico y la textura de los dos tipos de puré de patata estudiados, natural y comercial. En el puré de patata natural, las diferentes combinaciones de congelación y descongelación utilizadas dieron lugar a un producto con valores de los parámetros reológicos dinámicos inferiores que los correspondientes al producto fresco recién elaborado, mientras que en el puré comercial reconstituido a partir de copos de patata deshidratados, ocurrió lo contrario, mostrando que el procesado parece ocasionar un daño estructural inferior en el puré natural. Este diferente comportamiento reológico y textural de ambos purés frente a los procesos de congelación y descongelación puede ser atribuido al estado de sus componentes estructurales. La superficie de las células presentes en los purés de patata natural y comercial recién elaborados, es claramente rugosa. Asimismo, las paredes celulares muestran rugosidades, crestas y pliegues con almidón liberado y materiales vasculares y cementantes fusionados a ellas como resultado del proceso de manufacturación. Durante el proceso de congelación del puré de patata, las paredes celulares se rompen como consecuencia del fenómeno de cristalización del agua, a la vez que se produce una asociación de las moléculas de amilosa y una redistribución de la amilopectina en los gránulos de almidón hinchados, debido al crecimiento y disolución de los cristales de hielo, lo que da lugar a diferencias en las concentraciones locales de amilosa y amilopectina. Mientras que los cristales de

hielo imponen un esfuerzo de cizalla sobre los gránulos de almidón deformados, la amilopectina concentrada localmente tiene tendencia a la agregación molecular, y todo ello provoca la contracción y alteración de los gránulos de almidón hinchados (Hermansson, 1997). Sin embargo, tras la congelación, en las células del puré de patata comercial se aprecian más cráteres o poros revelando el mayor daño celular ocasionado por la congelación en este producto, como se ha mencionado previamente. Krokida y col. (1999) y Krokida y Maroulis (2000, 2001) observaron que los alimentos deshidratados no mantienen su comportamiento viscoelástico después de la rehidratación o constitución, debido a daños estructurales que tienen lugar durante el proceso de secado. Los productos liofilizados presentan la histéresis más alta después de la rehidratación, perdiendo su elasticidad y llegando a ser cada vez más viscosos (Severini y col., 2005). Ciertamente, tal y como describieron Burr y Reeve (1973), las etapas básicas del proceso de deshidratación en tambor de los copos de patata, incluyen una operación de lavado de las patatas ya cocidas que conlleva un deterioro adicional considerable de las células (Novais y col., 1982a).

Asimismo, los efectos que las condiciones de congelación y descongelación utilizadas tuvieron en los atributos sensoriales percibidos durante la fase final y residual del proceso de masticación, fueron detectados por los panelistas más significativamente en el puré comercial, principalmente debido a un incremento de la fibrosidad del mismo con el aumento de la temperatura de congelación empleada.

El esclarecimiento de los cambios secuenciales que sufre la estructura del almidón como consecuencia de los distintos tratamientos mecánicos y térmicos a que se ve sometido el puré de patata, tanto fresco como procesado, ayuda a determinar sus efectos en la calidad final del producto. Por lo tanto, resulta necesario comparar y confirmar desde un punto de vista estructural y celular, los resultados de las medidas reológicas y texturales obtenidos para ambos tipos de puré de patata.

5.2.1. Purés de patata naturales.

En todas las temperaturas de muestra ensayadas (25-65 °C), G' fue más dependiente de la frecuencia en los purés de patata procesados. Análogamente, en purés comerciales congelados elaborados a base de mezclas de distintos vegetales con patata, Álvarez y Canet (2001a) observaron que las muestras que eran sometidas a ciclos sucesivos de congelación y descongelación presentaban una dependencia superior de la frecuencia de los módulos viscoelásticos, así como una diferencia ligeramente inferior

entre ambos módulos. Asimismo, los parámetros instrumentales del ensayo de penetración cónica, las propiedades texturales derivadas del ensayo TPA (excepto la cohesividad), y los umbrales de fluencia de Bingham (σ_{0B}), Casson (σ_{0C}) y Herschel–Bulkley (σ_{0H}) fueron inferiores en las muestras procesadas que en las frescas. Por otro lado, para todas las temperaturas estudiadas, el índice de la potencia o de comportamiento de flujo n , fue más elevado en las muestras congeladas y descongeladas, lo cual indica que el procesado conlleva que el puré natural presente un comportamiento menos alejado del newtoniano ($n=1$). Redmond y col. (2003) obtuvieron similares resultados, encontrando que los valores de la fuerza máxima de penetración eran más bajos en los purés de patata congelados que en sus homólogos productos frescos recién elaborados a partir de diferentes variedades de patata. Todo ello sugiere que la estructura de gel de los purés naturales estudiados recién elaborados, se debilita como consecuencia de los procesos de congelación y descongelación. Una posible explicación para este comportamiento es que la estructura del gránulo de almidón gelatinizado se daña a temperaturas de congelación debido a la presión ejercida por la matriz de hielo en los gránulos. El estudio de la adición de diferentes crioprotectores (Capítulo III), que se discute más adelante (punto 5.6), pretende reducir este daño ejercido por la matriz de hielo, ya que el crioprotector afecta la cristalización del hielo, tanto en la etapa de nucleación como en el posterior crecimiento de los cristales. Este último proceso se ve dificultado por la adsorción de estas macromoléculas sobre los cristales de hielo, reduciéndose de esta manera su tamaño final.

La comparación de las microfotografías justifica histológicamente los valores inferiores de los parámetros instrumentales obtenidos en el puré de patata natural congelado y descongelado, representando la respuesta mecánica a la deformación y resistencia de las paredes celulares. En el puré de patata natural fresco (Fig. 2a, b; Capítulo I.3), el espacio intercelular se formó posiblemente por la solubilización del material cementante durante la etapa de cocción de las patatas. Sin embargo, en muchas zonas, las células aún cocidas permanecen firmemente ligadas entre sí, bien por materiales cementantes degradados o por almidón gelatinizado liberado de las células dañadas, formando agregados celulares o aglutinaciones. Cuando el puré de patata se congela, parte del agua intracelular es expulsada por ósmosis debido a la concentración de masa celular inducida por la congelación. De este modo, los cristales de hielo se forman tanto en el interior como en el exterior de las células, quedando la generalidad

de las mismas apreciablemente contraídas como consecuencia de la pérdida de presión interna celular. El almidón gelatinizado también sufre mayor retrogradación como consecuencia de la congelación-descongelación (Moledina y col., 1978b). La superficie de una célula congelada y descongelada es relativamente lisa, posiblemente porque parte del material vascular y cementante se lavó y desgastó con el agua procedente de la descongelación, permaneciendo en el exterior de las células, las cuales son mucho más angulosas que las del puré de patata natural fresco. Después de la congelación y descongelación, algunas células aún forman agregados celulares mientras las paredes celulares aparecen muy plegadas, pero permanecen intactas sin rotura apreciable (Fig. 2e, f; Capítulo I.3).

5.2.2. Purés de patata comerciales.

Si se comparan los valores de los parámetros dinámicos para las distintas temperaturas ensayadas se observa, que excepto a 55 °C, estos valores fueron sistemáticamente más elevados en los purés procesados que en los frescos. A su vez, los parámetros obtenidos del ensayo de penetración prueban claramente el mayor daño celular causado por la congelación en el puré comercial. Las microfotografías de las figuras 2c, d (Capítulo I.3) muestran como en el producto reconstituido, aparece un número mayor de células separadas, embebidas en el almidón gelatinizado. El proceso de manufacturación de los copos de patata es mucho más drástico que el proceso de elaboración del puré de patata natural: los materiales cementantes de la pared celular y lámina media, básicamente sustancias pécticas, se solubilizan completamente. De este modo, las células se separan más fácilmente y, por consiguiente, se puede observar un mayor número de células individuales en el puré de patata comercial que en el natural. A su vez, este último contiene agregados celulares en mayor grado que podrían proporcionar una resistencia mecánica superior justificando así el hecho de que los valores de los parámetros mecánicos sean más elevados en el puré de patata natural que en el comercial. En el producto comercial congelado y descongelado (Fig. 2g, h; Capítulo I.3) todas las células y paredes celulares aparecen rotas, desgarradas y embebidas en un gel de almidón retrogradado. El desgarramiento celular es probablemente causado por la formación de los cristales de hielo.

Todo ello evidencia que en el puré comercial la congelación y descongelación conlleva a la formación de una estructura fuertemente agregada, y por tanto a un producto final más resistente, probablemente debido a la retrogradación de la amilosa

(Ferrero y Zaritzky, 2000). Por otra parte, el índice de la ley de la potencia, n fue inferior en las muestras procesadas que en las frescas, al elevar la temperatura de 25 a 55 °C, indicando un carácter más pseudoplástico como consecuencia del procesado.

Álvarez y Canet (1999b) mostraron que las diferencias entre espectros mecánicos correspondientes a purés de patata comerciales frescos y procesados, podrían ser atribuibles al daño mecánico producido por la congelación, lo que da como resultado una ruptura de paredes celulares, y consecuentemente a una dispersión del almidón intracelular. Esto a su vez resulta en una disminución de los valores de las propiedades reológicas G' , G'' y η^* en todas las frecuencias oscilatorias analizadas, concluyéndose que los purés de patata congelados y descongelados constituyen dispersiones diluidas de gránulos de almidón gelatinizados. Además, las células se vuelven menos elásticas, disminuyendo la fricción entre ellas (Álvarez y Canet, 1999a). Otras diferencias entre los purés comerciales frescos y congelados conciernen a su fragilidad. En puré de patata comercial, por encima del límite de viscoelasticidad lineal, las componentes elásticas y viscosas disminuyen rápidamente, reflejando la elevada sensibilidad de la estructura a la deformación. Sin embargo, el límite de viscoelasticidad lineal γ_{\max} fue superior en las muestras frescas, reflejando que pueden soportar deformaciones más elevadas sin sufrir modificaciones irreversibles que sus homólogas procesadas.

Se ha observado que uno de los principales problemas texturales que presenta el puré de patata deshidratado reconstituido está relacionado con su pegajosidad/adherencia (Redmond y col., 2002). Ello es consecuencia de la presencia de una cantidad elevada de almidón libre extracelular procedente de la difusión del almidón a través de las paredes celulares durante la cocción, y de la ruptura de las paredes celulares durante el amasado y el triturado de las patatas (Faulks y Griffiths, 1983). La formación de los cristales de hielo durante la congelación podría inducir una adicional destrucción de paredes celulares y, por consiguiente, una cantidad mayor de almidón libre quedará disponible para su retrogradación. Esto también justificaría que en el puré comercial congelado y descongelado la mayoría de los valores de las propiedades TPA sean superiores a los del control fresco. Novais y col. (1982a) señalaron que la textura se relaciona significativa aunque negativamente con la pegajosidad de varios purés de patata, observando que el puré de patata natural que mostraba la menor pegajosidad fue el producto que recibió la mayor puntuación en cuanto a su textura, mientras que el puré reconstituido a partir de copos era el más pegajoso y, en consecuencia, el menos aceptado desde un punto de vista sensorial.

5.2.3. Efecto de la velocidad de congelación, modo de descongelación y tiempo de conservación al estado congelado.

A lo largo de los procesos de congelación y descongelación, el comportamiento reológico de la estructura vegetal sufrirá distintas modificaciones como consecuencia de la mayor o menor y diferente incidencia que cada tratamiento térmico y, a su vez, medio y/o especificaciones de proceso, tenga en dicha estructura, lo que hace patente la necesidad de conocer dicho comportamiento reológico, dado que el ablandamiento del tejido se producirá a distintas velocidades durante los diferentes tratamientos térmicos y se regirá por mecanismos químico-físicos distintos (Álvarez, 1996). Por lo tanto, las operaciones de proceso de congelación y descongelación y su método de realización, ocasionan efectos cualitativa y cuantitativamente diferentes en la estructura y en las propiedades reológicas de los productos semisólidos vegetales como el puré de patata. Prueba de ello es que, independientemente de la temperatura de congelación utilizada, la consistencia y los valores de los cuatro parámetros dinámicos del puré natural fue siempre significativamente menor en las muestras descongeladas en aire a 4 °C, que en aquellas descongeladas en microondas. Los valores de consistencia más similares a los del producto fresco se obtuvieron en las muestras congeladas a -80 °C y descongeladas en microondas. Sin embargo, la adhesividad de estas muestras fue muy superior a la correspondiente al control fresco, aunque las muestras congeladas y descongeladas en aire tuvieron una adhesividad inferior incluso a la del control fresco, confirmando los resultados presentados por otros autores (Redmond y col. 2003).

De manera general, en ambos tipos de puré, los parámetros oscilatorios fueron más elevados en las muestras congeladas a -80 °C y descongeladas en microondas, y aunque la firmeza superior correspondió a las muestras congeladas a -40 °C, no se diferenció significativamente de las muestras procesadas a -80 °C. Por lo tanto, se puede considerar que la utilización de las velocidades más rápidas de congelación y descongelación permite obtener un puré natural procesado de mayor calidad, tal y como confirmaron los panelistas asignando puntuaciones inferiores a los atributos sensoriales percibidos en el momento de introducir la muestra en la boca correspondientes a los purés sometidos a una congelación y descongelación lenta.

A su vez, los resultados de los parámetros texturales TPA correlacionan con las puntuaciones otorgadas por los panelistas a la cohesividad y la adhesividad, las cuales eran mayores en las muestras congeladas a -80 °C que a -24 °C, y significativamente

inferiores en las muestras descongeladas lentamente. Por otro lado, la puntuación otorgada a la fibrosidad percibida en el momento de preparar la muestra para ser ingerida, fue superior en las muestras congeladas a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$. En lo referente al proceso de congelación, estos resultados pueden considerarse debido a que al utilizarse una velocidad de congelación elevada, la intersección de la nucleación heterogénea y el crecimiento de los cristales de hielo, da lugar a la formación de cristales intracelulares pequeños y numerosos, variando el tamaño de los mismos inversamente al número de núcleos, produciéndose una mínima migración del agua a los lugares de cristalización, lo que causa menor daño mecánico en la estructura celular del producto y, consecuentemente en su textura (Scholey, 1970; Karel y col., 1975; Fenemma, 1989; Álvarez y col., 1997; Álvarez y Canet, 1997). Por su parte, la utilización de una velocidad rápida de descongelación, reduce notablemente el porcentaje de exudado, por lo que puede asimismo ser responsable de la calidad superior del producto procesado.

Tanto en puré natural como comercial, las distintas combinaciones de velocidad de congelación y descongelación, básicamente incrementaron la cohesividad y elasticidad de las muestras respecto a los valores correspondientes a los controles frescos. Estas propiedades texturales pueden ser apropiadas para detectar la retrogradación del almidón causada en los purés por los procesos de congelación bajo las condiciones estudiadas. Anzaldúa-Morales y col. (1999b) sugieren que ciertos parámetros TPA son mejores que otros en la detección de diferencias entre distintos métodos de congelación en nuez americana. La consistencia, por ejemplo, fue más afectada por la velocidad de congelación y descongelación que los otros parámetros texturales.

En términos generales, en el puré de patata natural, el efecto del modo de descongelación fue más significativo en los parámetros texturales que el efecto de la temperatura de congelación, mientras que en el puré comercial ocurrió lo contrario. Sin embargo, la congelación parece causar un daño estructural menos drástico en el puré natural, como hemos comentado a lo largo de este apartado. Los resultados evidencian la importancia de considerar en este puré de patata el efecto de los diferentes modos de descongelación, dado que la descongelación final puede enmascarar el verdadero efecto de las distintas velocidades de congelación (Álvarez y Canet, 2001b). A pesar de ello, el efecto de las condiciones de descongelación en la viscosidad aparente es más perjudicial para los purés comerciales que para los naturales.

Asimismo, el **tiempo de conservación al estado congelado** juega un papel importante en la viscosidad aparente y otros parámetros reológicos, cuyo efecto negativo es más significativo en los purés comerciales. Este efecto está relacionado con las recrystalizaciones, asociadas con cambios en el tamaño, número, forma y orientación de los cristales de hielo, causadas posiblemente por ligeras fluctuaciones de la temperatura al aumentar el tiempo de conservación al estado congelado. Ello es probablemente la causa de un mayor grado de ruptura y daño mecánico en la estructura celular. La migración del agua es asimismo responsable de la sublimación del hielo, que en productos envasados, como es el caso del puré de patata, induciría una pérdida más elevada de agua por deshidratación, justificando el incremento de los parámetros oscilatorios observado durante la conservación al estado congelado del producto natural. En muestras de cremas comerciales de champiñón y de espárrago, Cancela y col. (2007) observaron una clara tendencia al incremento de la viscosidad con el tiempo de conservación al estado congelado como consecuencia del daño mecánico causado por posibles recrystalizaciones, y que fue acumulativo al daño estructural provocado por los procesos de congelación y descongelación en si mismos. En geles de almidón nativo de patata, Eliasson y Kim (1992) atribuyen el incremento de la viscosidad observado durante la conservación al estado congelado a la transformación del almidón en un material esponjoso durante la congelación.

Para cada temperatura de congelación, la firmeza (derivada del ensayo de penetración) inferior correspondió a los purés descongelados en aire a 4 °C, indicando de la misma forma que lo hicieran las propiedades texturales TPA, que la descongelación en aire da lugar a un producto más blando que el obtenido mediante descongelación en microondas. Igualmente, Redmond y col. (2002) observaron que el descenso de la temperatura de congelación comportaba la obtención de un puré de patata comercial más blando al ser descongelado a 4 °C durante toda la noche. La gelatinización del almidón liberado desde las células dañadas puede ser responsable del aumento de la resistencia del gel observado en los purés descongelados en microondas. Estos hechos se ven confirmados con los porcentajes de materia seca obtenidos en los purés, y que fueron más bajos en las muestras descongeladas en aire, evidenciando que la descongelación en microondas está asociada con una disminución del contenido de humedad de los productos. Los contenidos en materia seca determinados en el puré natural son similares a los valores determinados en seis variedades de patata por Hopkins y Gormley (2000); se puede por lo tanto concluir que el proceso de

preparación del puré natural no altera el contenido inicial de humedad del tubérculo de patata.

Estos resultados coinciden a su vez con los obtenidos en el análisis sensorial, dado que los panelistas detectaron que las muestras descongeladas en aire contenían significativamente más agua que las descongeladas en microondas. Además, la humedad percibida en el momento de introducir la muestra de puré en la boca, fue igualmente inferior en las muestras descongeladas en microondas. Esta deshidratación es asimismo probablemente responsable, al menos parcialmente, de que las muestras descongeladas en microondas presenten un color amarillo más intenso. En general, en ambas modalidades de puré de patata, el procesado está asociado con la obtención de valores inferiores de la relación L^*/b^* que en los productos frescos, lo que representa que los purés congelados y descongelados son más oscuros que sus homólogos frescos, si bien en ambos purés, al disminuir la temperatura de congelación disminuyeron las diferencias en el brillo de los productos con respecto a los controles frescos. Sin embargo, otros autores no observaron diferencias en el color de muestras de puré de patata congeladas a -30 , -60 y -90 °C (Redmond y col., 2002). En cualquier caso, hay que tener en cuenta que este oscurecimiento no tiene porqué ser de gran importancia ya que es muy poco probable que al consumir un puré de patata que ha experimentado un procesado, el consumidor disponga al lado de otro producto fresco recién elaborado con el que poder compararlo.

Otra consecuencia de la deshidratación producida por la descongelación en microondas es que la disminución del contenido en agua de ambos purés, da lugar a una concentración de los sólidos solubles totales. Por otra parte, también se observa que el contenido en sólidos solubles totales aumenta con la disminución de la velocidad de congelación. Esto se debe a que el mayor crecimiento de los cristales de hielo ligado a la congelación lenta a -24 °C, provoca un mayor daño en las células vegetales e induce que las sustancias disueltas en agua se concentren.

El porcentaje de materia de seca del puré comercial fue significativamente superior al del puré natural, en todas las combinaciones de congelación y descongelación estudiadas. Al mismo tiempo, los porcentajes de sinéresis fueron mucho mayores en el puré natural recién elaborado que en el comercial fresco, justificando el hecho anterior. Sin embargo, aunque el grado de sinéresis fue mayor en el puré natural congelado/descongelado que en el puré comercial procesado, la diferencia con los correspondientes productos frescos fue mucho mayor en el último caso (14,73% frente a

5,95%). Este resultado muestra que aunque el puré natural es menos capaz de retener componentes líquidos que el puré comercial, el efecto de la congelación y descongelación es más perjudicial en puré comercial. Los porcentajes de sinéresis y de materia seca son útiles para comparar el grado de daño estructural provocado por el procesado en los purés de patata.

Al mismo tiempo, a los tres y seis meses de conservación al estado congelado se observó un incremento en la humedad de las muestras comerciales que detectaron los panelistas, y que puede justificar la menor consistencia, firmeza por gramo de producto y módulo de almacenamiento, así como el mayor ángulo de fase determinados en este producto en los citados meses, indicando una pérdida de la resistencia del gel en el puré comercial observada en estos tiempos de conservación. Neilson y col. (2006) evaluaron la calidad sensorial de puré elaborado a partir de copos de patata deshidratados y observaron que las puntuaciones hedónicas para todos los atributos sensoriales (de apariencia, aroma, sabor, textura y aceptabilidad global) disminuyeron significativamente con el tiempo de conservación al estado congelado. Sin embargo, en el puré natural estudiado, los panelistas no detectaron diferencias significativas entre los atributos sensoriales percibidos al introducir la muestra en la boca, ni en el valor de la relación L^*/b^* después de (0, 3 y 12) y (0, 9 y 12) meses de conservación al estado congelado respectivamente. Además los panelistas consideraron todas las muestras congeladas a -80 y a -40 °C igualmente aceptables, y las puntuaciones asignadas a estas muestras no eran significativamente distintas de las otorgadas al control fresco, indicando que el puré de patata natural puede ser congelado y conservado al estado congelado durante, al menos, un año, sin presentar deterioro aparente de su calidad.

Con el tiempo de conservación al estado congelado, los contenidos en materia seca y en sólidos solubles totales no siguieron la misma tendencia en el puré de patata natural y comercial, lo que sugiere que otras reacciones de tipo oxidativo podrían estar involucradas y relacionadas con los valores determinados. Hopkins y Gormley (2000) observaron una correlación negativa entre la materia seca y grado de retrogradación del almidón. Consecuentemente, los resultados obtenidos sugieren que la descongelación en microondas causa menos retrogradación del almidón que la descongelación en aire.

En términos generales, la calidad de un alimento fresco se considera superior a la del mismo producto que se ha sometido a un proceso de congelación (Kossovitsa y col., 1973). Sin embargo, en los purés de patata estudiados, los resultados de la aceptabilidad global otorgada a los purés cuando se utilizan bajas temperaturas de

congelación, se oponen a esta aseveración. Puede apreciarse cómo los panelistas prefirieron invariablemente el puré de patata natural frente al comercial, tanto fresco como procesado, y durante todos los tiempos de conservación ensayados a lo largo de este estudio.

Los resultados de Novais y col. (1982a) confirman que un tratamiento de congelación no tiene porqué deteriorar la calidad final, si se realiza en condiciones óptimas para el tipo de producto. Estos investigadores observaron que las preferencias de los panelistas por un puré de patata natural recién elaborado y un puré manufacturado a partir de copos de patata deshidratados estaban influenciadas alta e igualmente por todos los atributos sensoriales de sabor, textura y apariencia, siendo el puré natural preferido al reconstituido, independientemente del tratamiento térmico al que se habían sometido (congelación-descongelación o atemperamiento). Igualmente, observaron que el efecto de la congelación fue menos negativo en la aceptabilidad global y apariencia de los productos que el ocasionado por el atemperamiento. No obstante, el sabor y aceptabilidad global del puré de patata recién elaborado mejoró tras la congelación y descongelación del mismo, mientras que la apariencia se deterioró significativamente.

5.3. EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA MUESTRA

Durante el procesado y la conservación al estado congelado de las dispersiones que contienen almidón, como es el caso del puré de patata, se utiliza un intervalo muy amplio de temperaturas (Chun y Yoo, 2006). Las propiedades reológicas de los alimentos semisólidos están fuertemente influenciadas por la temperatura, así como por la concentración y el estado físico de la dispersión en sí misma (Ahmed y col., 2007). Por lo tanto, se consideró de gran interés estudiar y caracterizar las propiedades reológicas del puré de patata en función de la temperatura del mismo.

En el puré de patata natural fresco, la dependencia de la frecuencia de los módulos elástico y viscoso aumenta y disminuye respectivamente con la temperatura de la muestra, mientras que en su homólogo procesado, la dependencia de G'' de la frecuencia fue independiente de la temperatura. Por lo tanto, al tratarse del mismo tipo de producto, las diferencias observadas en el efecto que la temperatura produce en el comportamiento reológico del puré de patata natural fresco y procesado, pueden sólo asociarse con los cambios estructurales producidos por los procesos de congelación y descongelación. Desde un punto de vista estructural, la dependencia desigual de la

frecuencia de las propiedades viscoelásticas del producto fresco y procesado, puede ser atribuida a que las muestras de puré de patata natural después de la congelación contienen una cantidad mayor de agregados de gránulos de almidón hinchados. Estos resultados, se justifican con los cambios que tienen lugar en la estructura molecular y granular del almidón del puré de patata después de la congelación, cambios comentados en el apartado anterior de esta discusión.

Igualmente, en el estado de los componentes estructurales, pueden influir otros muchos factores significativos, como por ejemplo efectos relacionados con procesos termomecánicos. Durante el cizallamiento y el calentamiento pueden acontecer cambios físicos y químicos en la estructura del almidón, que a su vez dependerán de muchos factores, tales como la proporción de amilopectina y amilosa, el peso molecular medio, la longitud media de la cadena, así como el efecto combinado del cizallamiento y las condiciones térmicas. Asimismo, en las muestras analizadas, podrían tener lugar reacciones de hidrólisis debidas al calentamiento, así como reacciones entre los componentes del fluido disperso. La caracterización del daño que sufren los almidones sometidos a procesos termomecánicos es beneficiosa para el diseño de almidones modificados (Cancela y col., 2007). Igualmente, debe considerarse que algunos investigadores han observado que cada valor de esfuerzo aplicado está asociado a un peso molecular crítico. Cuando el peso molecular es inferior al peso molecular crítico, las moléculas no se rompen debido a que la fuerza es demasiado baja. La cantidad de partículas de menor peso molecular aumenta con los fragmentos obtenidos de la ruptura de las moléculas más grandes. Otros autores señalan que la degradación mecánica es altamente selectiva (Van den Eijnde y col., 2003). Las estructuras celulares se destruyen progresivamente bajo el efecto de la velocidad de cizalla. Cremas multivegetales y de espárrago fueron principalmente afectadas por el efecto simultáneo del cizallamiento y el calentamiento (Cancela y col., 2007), indicando que un factor a tener en cuenta es la disminución del peso molecular del almidón que se produce cuando la muestra se somete a cizallamiento.

La temperatura de la muestra afectó significativamente los valores de los parámetros dinámicos y, de forma análoga, los de los parámetros derivados del ensayo de penetración cónica, tanto en el puré de patata natural como en el comercial (Capítulo I.1 y I.2). Shomer y col. (1993) observaron que el incremento de la temperatura de 20 a 70 °C, aumentaba el módulo de almacenamiento en suspensiones de células de patata. En puré de batata, aunque la temperatura asimismo afectó significativamente las

propiedades viscoelásticas del producto, los valores de dichas propiedades no mostraron una tendencia clara de comportamiento con el incremento de la temperatura (Fasina y col., 2003). En muestras comerciales de purés vegetales sometidos a ciclos sucesivos de congelación y descongelación, el módulo complejo permanece constante entre 20 y 45 °C, mientras que se produce un fuerte incremento en el valor del parámetro a a temperaturas superiores (Álvarez y Canet, 2001a), que se ha relacionado con el efecto de la temperatura en la capacidad de hinchamiento de diferentes tipos de almidones (Richmond y col., 1996; Li y Yeh, 2001).

5.3.1. Purés de patata naturales.

El efecto de la temperatura en los parámetros dinámicos y en las propiedades TPA, así como en los parámetros de la ley de la potencia, fue más significativo en el puré procesado que en el producto fresco, posiblemente debido a que la estructura de gel del puré natural es más débil posteriormente a la congelación y, por lo tanto, más susceptible a la destrucción estructural asociada con el incremento de la temperatura. En el puré de patata natural fresco, los parámetros δ y G'' aumentan con la temperatura, manifestando como el calentamiento produce una fluidificación, disminuyendo significativamente el carácter pseudoplástico del producto y, por lo tanto, una tendencia hacia un comportamiento más newtoniano. Cabe destacar como el resto de parámetros dinámicos disminuyen claramente a 45 °C, para luego aumentar a 55 y 65 °C y como los valores más elevados y más bajos de todos los parámetros de firmeza se observan a 55 °C y a 65 °C, respectivamente, lo que es nuevamente indicativo de la destrucción estructural que se produce al alcanzar una temperatura elevada. Del mismo modo, otros trabajos han reflejado que la viscosidad compleja y el módulo complejo disminuyen significativamente con la temperatura, indicando la fluidificación de las muestras previa a alcanzar la temperatura de gelatinización (Hermansson y Svegmarm, 1996; Fredriksson y col., 1998). Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en la cohesividad de las muestras de puré de patata natural fresco en todas las temperaturas ensayadas, variando su valor entre 0,72 y 0,79. Estos valores son similares a aquellos presentados para masa de yuca y para pastas, tanto de harinas de yuca nativa como fermentada, los cuales variaron entre 0,67 y 0,76, y 0,68 y 0,79, respectivamente (Numfor y col. 1998; Rodríguez-Sandoval y col., 2008). No obstante, en el producto procesado, todas las propiedades texturales excepto la cohesividad, aumentan al incrementarse la temperatura, lo que sería indicativo de que se refuerza la resistencia

estructural de este producto. Esto puede ser explicado por la diferente configuración de la estructura en estado no deformado y la progresiva destrucción estructural de los purés con el porcentaje de deformación.

Como se ha mencionado previamente, la gelatinización de los gránulos de almidón de patata se produce en un intervalo de temperatura variable comúnmente entre 50 y 60 °C, en función de la variedad de patata (Briant y col., 1945; Suzuki y col., 1994). Conforme a Li y Yeh (2001), la gelatinización de algunos almidones se inicia en un intervalo de temperatura comprendido entre 57 y 69 °C y, por lo tanto, la viscosidad aumenta con la temperatura desde el inicio del proceso de gelatinización, fenómeno que afecta significativamente el comportamiento reológico de los alimentos amiláceos. Los purés de patata son alimentos ricos en almidón, y las propiedades reológicas de las dispersiones de almidón están basadas, parcialmente, en la fracción de los gránulos de almidón (Rao, 1999a). Los resultados sugieren que el aumento de los parámetros dinámicos, de penetración cónica y de las propiedades texturales TPA que se ha observado a 55 °C, podría relacionarse con el inicio de la gelatinización de los gránulos de almidón de patata presentes en los purés.

Análogamente, el aumento inicial de los valores de G' durante el calentamiento de una dispersión de almidón de tapioca fue atribuido al progresivo hinchamiento de los gránulos de almidón, los cuales forman una estructura reticular de gel junto con la pequeña cantidad lixiviada de amilosa (Liao y col., 1999). Como se ha mencionado, la magnitud de G' fue superior a 55 °C, indicando la naturaleza predominantemente elástica de la dispersión de puré de patata en estudio, cuyo almidón está gelatinizado, lo que asimismo puede ser una consecuencia de interacciones gránulo-gránulo asociadas con el aumento de la fricción intercelular. Este hecho se ve confirmado con los resultados obtenidos a partir del perfil de textura sensorial. En términos generales, las puntuaciones más altas tanto de los atributos sensoriales percibidos en el momento de introducir la muestra en la boca como de aceptabilidad global, corresponden a 55 y 65 °C. Análogamente, los valores más elevados de consistencia conjuntamente con los valores de los parámetros de penetración cónica se obtuvieron a 55 °C. Por lo tanto, los resultados indican que la puntuación otorgada por los panelistas a estos atributos en las temperaturas más altas, podría igualmente relacionarse con la gelatinización de los gránulos de almidón de patata presentes en las muestras, y que obviamente parece ser detectada por los panelistas.

5.3.2. Purés de patata comerciales.

En el puré de patata comercial fresco y procesado, mientras que δ aumentó significativamente con la temperatura, los parámetros oscilatorios G^* , G' y η^* disminuyeron significativamente con el aumento de temperatura. Por otro lado, los valores del índice de la potencia n , aumentaron con la temperatura de la muestra hasta 55 °C y el valor de consistencia K fue claramente inferior a 65 °C. Todo ello indica el incremento de la fluidez del producto como consecuencia de un progresivo incremento de la destrucción estructural del puré comercial al elevar la temperatura de 25 a 65 °C. El máximo valor del módulo de almacenamiento se obtuvo en las muestras frescas ensayadas a 25 °C, y para temperaturas más elevadas, G' disminuyó con el incremento de la temperatura del producto. Fasina y col. (2003) también observaron que en puré de batata, tanto reestructurado como no reestructurado, el máximo valor del módulo de almacenamiento a una frecuencia particular correspondía a las muestras ensayadas a 25 °C, y al elevar la temperatura G' disminuía. En los purés comerciales congelados y descongelados, el efecto de la temperatura fue de nuevo más significativo que en los purés frescos; y al elevar la temperatura, n aumentó y K disminuyó, como se ha observado en pastas de harina de arroz (Wang y col., 1999).

Como se observó en el puré natural procesado, en el puré comercial fresco las propiedades viscoelásticas fueron mayores a 55 °C que a 45 °C, lo que se relaciona igualmente con el inicio de la gelatinización de los gránulos de almidón. Este hecho no se detectó en el puré comercial procesado, posiblemente porque la fracción de masa de los gránulos de almidón en dicho puré después del procesado es demasiado baja para que su comportamiento reológico pueda verse afectado por la gelatinización de los gránulos de almidón. Como se ha mostrado, en el puré comercial el efecto de la temperatura fue diferente en el producto fresco y procesado, y por tanto, los resultados no pueden compararse convenientemente dado que no siguen una tendencia clara de comportamiento en función de la temperatura. No obstante, se aprecia que la mayoría de las propiedades instrumentales de textura son superiores en las muestras procesadas que en las frescas, máxime en las temperaturas más altas (55 y 65 °C), constituyendo una evidencia más de que el procesado en puré comercial conlleva a la formación de una estructura fuertemente agregada.

Oakenfull y Scott (1984), en procesos de gelificación de pectinas de alto metoxilo, y Lopes da Silva y col. (1995) en estudios relativos a la gelificación de sistemas a base de pectinas de alto metoxilo y sacarosa, obtuvieron respuestas similares

para el comportamiento de los productos con la temperatura. Los autores atribuyeron este hecho a los efectos opuestos que el aumento de la temperatura produce en los puentes de hidrógeno y en las interacciones hidrofóbicas, ambos responsables de la estabilidad de los geles de pectinas de alto metoxilo. La temperatura debilita los puentes de hidrógeno, mientras que las interacciones hidrofóbicas se refuerzan con el aumento de la temperatura (Oakenfull y Fenwick, 1977). Esta respuesta es característica de sistemas de gelificación donde más de un tipo de enlaces están implicados en la formación de los geles.

En puré de patata comercial fresco y procesado, los miembros del panel de cata asignan las máximas puntuaciones de aceptabilidad global a las muestras a 45 y 65 °C, respectivamente. No obstante, estas puntuaciones son significativamente iguales a las asignadas a las muestras a 55 °C. Por lo tanto, los resultados de los análisis sensoriales conjuntamente con las medidas objetivas de textura efectuadas en todos los purés de patata estudiados, comerciales y naturales, permitieron concluir que *la temperatura preferida para el consumo del puré de patata podía establecerse en 55 °C*.

5.3.3. Comportamiento de los parámetros derivados de los modelos de flujo.

Los *modelos de flujo* son utilizados para relacionar los datos de velocidad de deformación y tensión de cizalla de materiales y alimentos fluidos, e igualmente, pueden ser empleados para determinar sus umbrales de fluencia. A pesar de que el modelo de la ley de la potencia esta concebido para expresar la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla en fluidos sin umbral de fluencia, los coeficientes de correlación de los ajustes para este modelo fueron adecuados, indicando que la ley de la potencia parece ser perfectamente válida para describir el efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del puré de patata natural entre 25 y 65 °C, y aún mejor del puré de patata comercial ya que los coeficientes de correlación de los ajustes fueron superiores (Capítulo I.2). Cancela y col. (2007) también observaron que el modelo de Ostwald-de-Waele describía razonablemente bien el comportamiento reológico de cremas comerciales de espárragos, de champiñón y multivegetales, para las cuales el índice de flujo aumentaba con la temperatura (entre 20 y 40 °C), y presentaba una clara tendencia descendente con el incremento del tiempo de conservación al estado congelado. Asimismo, el coeficiente de consistencia *K* mostró una dependencia elevada de la temperatura en estos productos. En pastas de almidón químicamente modificado,

los valores del índice de la potencia n no variaron significativamente ni con el aumento del contenido en almidón octenylsuccinato, ni con la temperatura (Park y col., 2004). A su vez, Chen y Ramaswamy (1999) y Chang y col. (2001) observaron en pastas de almidón de tapioca y de almidón de maíz respectivamente, que la temperatura no afectaba significativamente los valores de n . Todos estos resultados ponen en evidencia la respuesta diferente al incremento de la temperatura que ofrecen las distintas estructuras presentes en los alimentos.

Los efectos de la temperatura de la muestra y del procesado en el umbral de fluencia de Casson (σ_{0C}), fueron similares a los observados para el umbral de fluencia de Bingham (σ_{0B}), si bien los valores de este último fueron mayores en magnitud que los correspondientes al primero. Missaire y col. (1990) obtuvieron similares resultados en suspensiones estructuradas. Durán y Costell (1982) interpretaron las magnitudes de σ_{0B} para indicar cuando se produce flujo pseudoplástico en cuatro muestras de puré de albaricoque. Sin embargo, Missaire y col. (1990) mostraron que las magnitudes de σ_{0B} son dependientes de la cantidad presente de sólidos insolubles, por lo que tales comparaciones deben hacerse con precaución. En muestras de *kochujang*, Yoo (2001) obtuvo magnitudes altas del umbral de fluencia de Casson comparables a las magnitudes obtenidas en el puré de patata.

En el puré de patata objeto de estudio, los umbrales de fluencia de Bingham, Casson y Herschel-Bulkley (σ_{0B} , σ_{0C} , σ_{0H}) reflejan que el efecto de la temperatura fue más pronunciado en las muestras procesadas que en las frescas, posiblemente debido a que a medida que aumenta la temperatura se alcanzan mayores porcentajes de destrucción estructural irreversible en el producto, el cual ha experimentado daño mecánico asociado al procesado como se ha mencionado. Igualmente, en el puré natural procesado, a 25 °C, el índice n fue considerablemente menor y la consistencia K muy superior que en el resto de las temperaturas, indicando la mayor solidez y carácter pseudoplástico del puré natural procesado a temperatura ambiente. De igual forma, en pastas de harina de arroz el valor mayor de n y el valor menor de K , se obtuvieron en el producto a la temperatura más alta estudiada (80 °C), evidenciando que la temperatura disminuye significativamente el carácter pseudoplástico de este producto (Wang y col., 1999).

Park y col. (2004) observaron que los valores experimentales del esfuerzo en función de la velocidad de cizalla de pastas de almidón octenylsuccinato en un intervalo de temperaturas de 10 a 55 °C, se ajustaban satisfactoriamente a los modelos de Casson,

Herschel-Bulkley y a la ley de la potencia. Sin embargo, contrariamente a lo observado en el puré de patata estudiado, el modelo de Casson se ajustaba mejor a los resultados experimentales que el de Herschel-Bulkley y la ley de la potencia. Igualmente, el modelo de Casson ajustó mejor los resultados experimentales de mayonesa comercial que el de Herschel-Bulkley, aunque ninguno de ellos fue excesivamente satisfactorio (Berjano y col., 1991).

Por lo general, el modelo de Herschel–Bulkley se ajusta mejor a los resultados experimentales obtenidos en el Capítulo 1.2, como prueban los coeficientes de correlación superiores obtenidos mediante el uso de esta expresión matemática. En puré de batata, Kyereme y col. (1999) obtienen valores del índice de flujo del modelo de Herschel-Bulkley comprendidos en el intervalo (0,20-0,33), aumentando con la temperatura de la muestra; este intervalo de variación de n , es más semejante al obtenido en este estudio para el puré de patata comercial (0,17-0,29) que el correspondiente al puré natural (0,15-0,55) que fue más amplio. A su vez, en puré de calabaza se observa que el modelo de Herschel–Bulkley ajusta apropiadamente la dependencia de la tensión de cizalla de la velocidad de deformación en todo el intervalo de temperatura estudiado (60-100 °C), aunque al contrario de lo que se observa en el puré de patata, el umbral de fluencia disminuye exponencialmente con la temperatura (Dutta y col., 2006). A mayores temperaturas, debido a que la estructura del alimento se hace más débil, se produce su ruptura dando lugar a la disminución del umbral de fluencia (Steffe, 1992b). Asimismo, a pesar de los malos ajustes de los valores experimentales al modelo de Casson y de Herschel–Bulkley, la temperatura disminuye significativamente el esfuerzo umbral en mayonesa comercial (Berjano y col., 1991). En el puré de patata natural estudiado, esto no se cumple, pues los valores del umbral de fluencia de Herschel–Bulkley (σ_{0H}) no mostraron una tendencia manifiestamente identificable con la temperatura, e incluso el valor de σ_{0H} a 65 °C fue superior al obtenido para el resto de las temperaturas ensayadas. Este resultado evidencia la influencia de la temperatura de gelatinización del almidón en la modificación estructural del puré de patata natural fresco.

Ahmed y Rasmawamy (2006a) igualmente aplican el modelo de Herschel-Bulkley en purés y/o papillas elaborados a base de puré de batata. La consistencia y el índice de flujo fueron significativamente afectados por la temperatura, mientras que los valores de σ_{0H} no variaron significativamente. Los concentrados de zumo de tamarindo presentan un umbral de fluencia definido, que se ha atribuido tanto a interacciones

partícula-partícula como a aglomeración (Ahmed y col., 2007). En este producto, los valores del umbral de fluencia de los modelos de Casson y Herschel-Bulkley disminuyen con la temperatura, dado el efecto que la velocidad de cizalla y la temperatura ejercen sobre la destrucción estructural del concentrado en cizalla estacionaria. Sin embargo, Ercan y Dervisoglu (1998) observaron que los esfuerzos de fluencia de Herschel-Bulkley en pastas de avellana eran relativamente bajos y no variaban significativamente con la temperatura.

Es deseable que el umbral de fluencia pueda medirse directamente a través de técnicas independientes, tales como la opción Bohlin “Yield Stress option”. Utilizando esta herramienta, se puede determinar el umbral de fluencia de manera inequívoca ya que equivale a la máxima viscosidad instantánea. En el puré de patata natural, tanto fresco como procesado, los umbrales de fluencia derivados de la opción Bohlin σ_{0BO} , no mostraron una tendencia manifiestamente identificable con la temperatura, y como observado para los esfuerzos de fluencia de Herschel-Bulkley (σ_{0H}), los valores de σ_{0BO} son claramente más bajos en las muestras congeladas y descongeladas que en las frescas para todas las temperaturas ensayadas.

Como se ha explicado en el apartado 3.10.2.2.2 c.1) de la sección de Materiales y Métodos, para estimar el umbral de fluencia dinámico (σ_{DRI}) es necesario determinar el factor de corrección para la frecuencia de la regla modificada de Cox-Merz. Por esta razón, la determinación del valor de σ_{DRI} es tediosa, y al mismo tiempo, no es posible hacerlo en todos los casos, dado que implica que la relación entre viscosidades complejas y aparentes sea lineal, lo que no siempre ocurrió. Los umbrales de fluencia dinámicos corregidos están en razonable acuerdo con los umbrales de fluencia de Casson obtenidos en concentrados de tomate (Yoo y col., 1995).

En los purés de patata frescos y procesados, y en el intervalo de temperatura estudiado (25-65 °C), la ecuación de Arrhenius no describe adecuadamente la influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente en 10 y 100 s⁻¹, ni sobre la consistencia de la ley de la potencia, dado que los valores de estos parámetros no disminuyen proporcionalmente con el incremento de la temperatura. Fenómenos tales como transiciones de fase, y activación y/o desactivación enzimática producidas internamente en los sistemas biológicos cuando el tejido alcanza temperaturas próximas a 55 °C, podrían ser la causa de las desviaciones observadas en el seguimiento de la ecuación de Arrhenius (González-Martínez y col., 2004).

Los valores de viscosidad aparente a 100 s^{-1} ($\eta_{a,100}$) de pastas de almidón octenylsuccinato, disminuyeron con el aumento de temperatura desde 10 a 55 °C (Park y col., 2004). En el puré de patata estudiado, estos valores permanecen prácticamente constantes o no siguen una tendencia identificable con la temperatura. Tampoco las viscosidades plásticas de Casson y Bingham, así como el índice de consistencia K_H y el índice de comportamiento de flujo n_H de Herschel–Bulkley, siguen una tendencia identificable con la temperatura de la muestra. Los valores de este último parámetro estuvieron en el intervalo de (0,15-0,55), y valores muy similares observaron Ahmed y Ramaswamy (2006a) en potitos y/o papillas infantiles elaboradas a base de puré de batata, con índices de comportamiento de flujo n_H abarcando un rango de 0,34 a 0,54, pero sin presentar tampoco una tendencia sistemática con la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de consistencia K_H disminuyó sistemáticamente entre 5 y 50 °C, aumentando a 65 °C, y por encima de esta temperatura hasta 80 °C. Este tipo de comportamiento también es frecuente en almidones de cereales, donde a la temperatura de “pasting” (por encima de la temperatura de gelatinización) se alcanza un pico de viscosidad que posteriormente decrece con el incremento de la temperatura (Woolfe, 1992). Por el contrario, en puré de calabaza se observó que el valor de K_H disminuía mientras que los valores de n_H aumentaban con el incremento de la temperatura (Dutta y col. 2006).

En determinadas dispersiones, la viscosidad plástica de Casson puede ser considerada como la viscosidad infinita de cizalla η_∞ teniendo en cuenta la viscosidad restrictiva a velocidad de deformación infinita (Metz y col., 1979). Una velocidad mayor de disipación de energía debido a la resistencia puramente viscosa a una determinada velocidad de deformación ($\gamma^2 \times \eta_\infty$) es aparentemente otra característica de las suspensiones estructuradas debido a la mayor viscosidad del fluido intersticial (Missaire y col., 1990). La velocidad de disipación de energía podría ser, por tanto, otro parámetro para caracterizar el grado de estructuración de los purés de patata. Missaire y col., (1990) observaron que las magnitudes de η_∞ eran mayores en las suspensiones estructuradas (compota de manzana, mayonesa, chocolate) que en las no estructuradas (emulsión de aceite en agua). Dado que se dedica considerable esfuerzo al desarrollo de nuevas estructuras en los alimentos, se deben obtener datos experimentales de este parámetro que faciliten un mejor entendimiento del papel de la estructura en las propiedades reológicas de los mismos.

Al objeto de obtener información referente a la estructura del puré de patata, se comparan los valores de la viscosidad compleja, determinada a partir de ensayos viscoelásticos dinámicos, con la viscosidad aparente definida en estado estacionario. En todas las muestras de puré de patata, se observó una notable desviación entre la representación del logaritmo de la viscosidad aparente ($\log \eta_a$) frente al logaritmo de la velocidad de cizalla ($\log \gamma$) y la del logaritmo de la viscosidad compleja ($\log \eta^*$) frente al logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). Al mismo tiempo, η^* es mayor que η_a para todas las magnitudes de ω y γ . Durante las medidas dinámicas, la magnitud de la deformación es tan pequeña que no causa un cambio apreciable en la estructura del material. El incremento de la destrucción estructural al aumentar el tiempo y la velocidad de cizalla explica los valores mayores de η^* respecto a η_a . Esto significa que los purés de patata estudiados, natural y comercial, y tanto frescos como procesados, no obedecen la regla de Cox-Merz. Ambos tipos de viscosidades siguen un comportamiento de ley potencial con la frecuencia y velocidad de cizalla, respectivamente. Mientras que para el caso de fundidos de polímeros esta regla se cumple en muchos casos (Larson, 1985; Berjano y col., 1991), su aplicación a distintos fluidos alimentarios no ha dado buenos resultados (Bistany y Kokini, 1983b). Sin embargo, se observan diferencias interesantes entre los distintos tipos de producto estudiados.

En el puré de patata natural fresco, a todas las temperaturas ensayadas, existe una relación lineal entre viscosidades complejas y estacionarias. El intervalo de los factores de corrección de la frecuencia (α) obtenidos en este puré fue relativamente estrecho (0,005-0,009), y no sigue una tendencia clara de comportamiento con la temperatura, siendo el valor medio del factor de corrección (0,0068) similar al obtenido por Rao y Cooley (1992) en muestras de concentrado de tomate (0,0074) a 40 °C. Cabría esperar que los valores del factor de corrección fueran más bajos y, por lo tanto, las diferencias en las viscosidades mayores, a medida que aumenta la temperatura, dada la influencia que esta tiene en la destrucción estructural de los productos. Sin embargo, esto no se cumple, lo que indica un limitado incremento de la destrucción estructural del puré de patata natural fresco al elevar la temperatura de 25 a 65 °C, corroborando los resultados obtenidos para este producto desde las propiedades reológicas y texturales medidas. Fasina y col. (2003) también informaron sobre la falta de tendencia de los parámetros reológicos dinámicos con la temperatura en puré de batata.

En el puré de patata estudiado, el fenómeno puede ser explicado en base a los débiles puentes de hidrogeno y fuertes interacciones hidrofóbicas que tienen lugar durante el procesado térmico y la formación del gel. No obstante, el valor de α fue 0,005 a 55 °C, lo que podría estar vinculado con la incipiente gelatinización del almidón presente en el sistema. Sin embargo, en el caso del puré de patata comercial fresco, no se aprecia una relación lineal clara entre viscosidades complejas y aparentes, por lo que las viscosidades se relacionaron empíricamente mediante la modificación no lineal de la regla de Cox-Merz, estimándose las constantes multiplicativas (C) y los índices de potencia (α). La mayor diferencia entre viscosidades se observó a 65 °C (valor mayor de C (21,12)), lo cual indica un incremento de la destrucción estructural del puré comercial fresco al elevar la temperatura a 65 °C. Bistany y Kokini (1983b) obtuvieron valores de C y del índice de potencia para varias muestras comerciales de alimentos, presentando la crema de queso el menor valor del índice de potencia (0,75) y la nata montada el mayor valor del mismo (1,40), reflejando la necesidad de utilizar la modificación no lineal de la regla de Cox-Merz para estos productos.

Diversos estudios reológicos realizados sobre alimentos han demostrado que en la valoración de la textura son igualmente importantes los datos sobre elasticidad y viscosidad aparente (Berjano y col., 1991). Sin embargo, se debe tener en cuenta que en el puré de patata comercial fresco las propiedades viscoelásticas oscilatorias no pueden ser usadas directamente para predecir los cambios en la textura percibidos en la boca, debido a la relación no lineal existente entre viscosidades complejas y aparentes (Bistany y Kokini, 1983b). Todo lo expuesto corrobora la existencia de diferencias en la naturaleza y organización estructural del puré de patata natural y comercial.

Posteriormente al procesado de ambos tipos de puré, la linealidad o no linealidad de la relación entre viscosidades es función de la temperatura de la muestra, evidenciando de nuevo como el procesado produce una influencia más significativa de la temperatura en la destrucción estructural. En el puré natural congelado y descongelado, la relación entre viscosidades fue claramente no lineal a 25, 35 y 45 °C. Los valores de C fueron similares a aquellos obtenidos por Bistany y Kokini (1983b) en margarina. Sin embargo, al aumentar la temperatura, la relación entre η^* y η_a fue claramente lineal. Asimismo, el valor de α fue inferior a 55 que a 65 °C, lo que podría estar igualmente asociado con la incipiente gelatinización del almidón. Curiosamente, en el puré comercial congelado y descongelado, a las temperaturas más elevadas (55 y 65 °C), los valores de los índices de potencia fueron muy próximos a uno, y por tanto, la

relación entre viscosidades puede considerarse análogamente lineal. El valor de C es equivalente en estos casos a un factor de desplazamiento, usado por otros autores (Berjano y col., 1991).

En los purés naturales, los valores de α son inferiores en los productos frescos que en sus homólogos procesados, lo cual indica que posiblemente el procesado enmascara las modificaciones estructurales atribuibles a la temperatura. Las diferencias entre la η^* y η_a de los purés comerciales congelados y descongelados son inferiores a las observadas para los purés naturales procesados y, sin embargo, ambos productos muestran un comportamiento de gel débil. Este resultado sugiere de nuevo la existencia de ciertas diferencias en la estructura y peso molecular de ambos purés de patata. Graessley y Segal (1969) observaron que cuando el peso molecular del poliestireno es mayor, el comportamiento pseudoplástico de las disoluciones de poliestireno llega a ser más evidente. Por lo tanto, la estructura del puré de patata comercial puede destruirse más fácilmente por la velocidad de cizalla, posiblemente porque el peso molecular del almidón de patata presente en el puré natural es muy superior al del almidón remanente y dañado que subsiste en el puré comercial.

Asimismo, las deformaciones aplicadas para obtener los espectros mecánicos de las muestras fueron bastante próximas a los valores estimados para α . Doraiswamy y col. (1991) presentaron un tratamiento teórico aplicable a datos de suspensiones de polímeros sintéticos donde sugieren que usando una velocidad de deformación efectiva igual al producto de la amplitud de la deformación γ_m por la frecuencia angular ω , la regla de Cox-Merz podría aplicarse a productos con umbral de fluencia. Mas y Magnin (1997) y Servais y Manson (1999) validaron esta regla de Cox-Merz modificada no empíricamente para diferentes fluidos complejos. Los factores de corrección estimados podrían utilizarse para calcular velocidades de deformación efectivas, ofreciendo la oportunidad de probar la aplicabilidad de esta regla a purés de patata.

5.4. OPTIMIZACIÓN DE LA OPERACIÓN DE ESCALDADO APLICADO A TEJIDO DE PATATA

5.4.1. Efecto del tiempo de conservación en al estado refrigerado en el comportamiento reológico de tejidos de patata

En este estudio, correspondiente a tejido de tubérculos de patata (cv. *Kennebec*), se observó que en las tres situaciones de procesamiento consideradas (tejido fresco, cocido, y congelado-cocido), el tiempo de conservación al estado refrigerado (un máximo de 80 días) tuvo un efecto significativo en las propiedades mecánicas derivadas del ensayo de compresión uniaxial. Los valores superiores de los parámetros se obtuvieron a los 35 y 50 días de conservación, y estos valores medios fueron significativamente diferentes de aquellos correspondientes al tiempo cero. Este aumento de las propiedades mecánicas detectado en las etapas intermedias del periodo de conservación estudiado, puede relacionarse con un incremento de la rigidez de la pared celular (Brusewitz y col., 1989; Álvarez y Canet, 2000b). Esto es atribuido a deformaciones plásticas o viscoelásticas de la misma (Gao y col., 1989), que a su vez son inducidas por modificaciones de la presión interna.

Por otro lado, el incremento de los parámetros de compresión observado en las muestras frescas también podría ser debido, al menos en parte, al incremento de la actividad enzimática pectinmetilesterasa (PME) detectado a los 35 días de conservación de los tubérculos al estado refrigerado. Los resultados sugieren por tanto, que la contribución relativa de las paredes celulares al incremento de la firmeza alcanza un máximo después de 35 días de conservación. Asimismo, Van Dijk y col. (2002b) observaron que en tubérculos frescos, se producen cambios sustanciales en la composición de los polímeros pécticos durante su conservación. Por lo tanto, es razonable asumir que el incremento en la actividad enzimática PME (en aproximadamente un 95 % más de su actividad original a tiempo cero) observado en este estudio a los 35 días de conservación, sea probablemente responsable de los cambios en el material péctico de la pared celular, que han dado lugar, entre otros factores, a una textura más firme.

A su vez, la subsiguiente disminución de las propiedades de compresión al final del periodo de conservación estudiado, parece indicar que la consistencia de la pared celular se debilita por distensión, alcanzando valores similares a los correspondientes al tejido que no se ha sometido a conservación. Esto también puede ser atribuido a la disminución de la actividad PME a los 50 días, en comparación con la detectada a los 35 días, y a la no detección de actividad en los tejidos de patata frescos tras 65 y 80 días de conservación. Como han señalado Tijssens y col. (1997), la relación entre la actividad PME medida y la firmeza observada es intrínsecamente compleja y, sin duda alguna, el efecto total que va a ejercer la actividad PME en el tejido, no se puede

establecer en base a una única medida. Se debe considerar la posibilidad de que el organismo vivo es capaz de adaptar o modificar los niveles de las enzimas activas durante su vida útil.

En cualquier caso, se observa que en ninguna de las tres condiciones de procesado consideradas, existen diferencias significativas entre los valores de las tensiones de compresión determinadas al inicio del período de conservación y aquellos correspondientes a los 80 días. Por lo tanto, los tubérculos de la variedad (cv. *Kennebec*) pueden ser almacenados al estado refrigerado durante 3 ó 4 meses sin que se produzcan modificaciones fisiológicas significativas que puedan alterar los resultados del efecto estudiado en cada caso (ver apartado 3.1.1 de la sección de Materiales y Métodos). Asimismo, Nourian y col. (2003) han demostrado recientemente que a temperatura de 4 °C los tubérculos de patata no germinan y permanecen sanos y sin deterioro apreciable durante 135 días. La aparición de brotes se considera un buen indicador del tiempo límite de aceptabilidad de las patatas conservadas. El tiempo en el que tardan en germinar los tubérculos y, por lo tanto, su deterioro se ha relacionado con la temperatura de conservación mediante modelos matemáticos. Según estos modelos, y a 4 °C, el tiempo que tardan en aparecer los primeros brotes y el consiguiente deterioro pueden prolongarse hasta cerca de 8 meses. Kazami y col. (2000) también investigaron el efecto de la temperatura de conservación en la calidad de tubérculos de patata, no observando aparición de brotes ni pérdida de peso fresco en los tubérculos conservados a 5 °C durante más de 6 meses.

Este mismo fenómeno de incremento de las propiedades mecánicas en las etapas intermedias del periodo de conservación considerado, se detectó también después de la cocción de los tejidos. Al final del periodo de conservación se determinaron los valores mayores de deformación, lo que significa que los especímenes de patata se deforman en mayor medida antes de su fractura. Se ha indicado que los contenidos en materia seca y en almidón de patatas cocidas, permanecen prácticamente constantes a lo largo de hasta 6 meses de conservación (Van Dijk y col., 2002b). Sin embargo, el hecho de que el contenido en materia seca de las muestras cocidas fuera mayor al final del periodo de conservación, podría relacionarse con la deformación más elevada requerida para producir la fractura del tejido como se ha señalado.

Álvarez (1996) observó que para la fuerza máxima de compresión a rotura y el módulo aparente de elasticidad (E), los valores medios obtenidos en los distintos días de conservación (un máximo de 140 días), no presentaban diferencias significativas respecto

al testigo sin conservación, ni diferencias significativas entre sí. No obstante, la fuerza máxima de compresión a rotura aumentaba ligeramente con el tiempo de conservación, obteniéndose el valor más alto a los 140 días y los valores más bajos a los 21 y 28 días. Una tendencia análoga ofrecía el módulo aparente de elasticidad, que mostraba un valor máximo al final del periodo de conservación y mínimo a los 14 días. En este estudio, se siguieron las condiciones recomendadas por otros investigadores para una conservación prolongada sin que los tubérculos sufran alteraciones (Smith, 1987). Sin embargo, los resultados obtenidos de los parámetros de compresión del tejido de patata en estudio, tanto fresco como cocido, corroboran (al aumentar sus valores medios tras 35 y 50 días de conservación), los resultados obtenidos por Diehl y col. (1979), lo que puede atribuirse a una disminución de la presión interna celular, como muestra también la evolución del contenido de humedad, que pone de manifiesto, a través del aumento del contenido de materia seca de las muestras, una ligera desecación del tejido a lo largo de la conservación, especialmente manifiesta tras su cocción.

Así pues, la presión interna celular, la relación tensión - deformación de la pared celular, y en consecuencia, la rigidez total del tejido, se ven afectados durante la conservación al estado refrigerado. Los cambios en la presión interna son el resultado de pérdidas de agua por evaporación, relajación de tensión de la pared celular y producción de agua por procesos respiratorios. La interrelación de estos fenómenos determina la evolución de la presión de turgencia de la célula durante la conservación. Pitt (1984) demostró que la rigidez del tejido se modifica en función de la rigidez de la pared celular y, consecuentemente, de la presión interna de la célula. Por lo tanto, el incremento de una de estas variables con el tiempo puede, al menos parcialmente, contrarrestar la disminución de la otra.

Sin embargo, cuando los tejidos se congelaron y cocieron, los parámetros de compresión disminuyeron después de 80 días de conservación de los tubérculos, con diferencias significativas entre los valores iniciales de los parámetros, que fueron los más altos, y los valores correspondientes a los 80 días, que fueron los más bajos. En las muestras congeladas y cocidas, este ablandamiento parece reflejar un daño superior producido por la congelación en los tejidos conservados al estado refrigerado durante un periodo largo. La relación entre la presión interna celular y el módulo aparente de elasticidad en compresión aparece bien establecida en tejidos de patata (Canet, 1980; Gil, 1991). La disminución del módulo E, durante la conservación, puede considerarse una manifestación de la respuesta a la pérdida de presión interna celular.

Álvarez y Canet (2000b) observaron también en tejido de patata refrigerado que las fuerzas de relajación disminuyeron sistemática y linealmente con el tiempo de conservación a lo largo de un periodo de 140 días, reflejando la disminución de la presión de turgencia celular resultante del predominio de la pérdida de agua por evaporación sobre la producción de agua por procesos respiratorios. Con el transcurso del tiempo, el espécimen se deformó en mayor grado antes de que se iniciara la fractura. Durante la compresión del tejido de patata, los gránulos de almidón se reubican en una configuración más plana y disipan energía (Khan y Vincent, 1993), requiriendo una mayor deformación para almacenar suficiente energía para su ruptura después de una conservación prolongada del tubérculo.

Walter y col. (1975) y Walter y Hoover (1984) señalaron que al incrementarse el tiempo de conservación se produce una disminución del contenido de almidón y un aumento de los niveles de azúcares, como consecuencia del incremento de la actividad enzimática α -amilasa, reflejando la actividad metabólica del tubérculo. Posiblemente, la dificultad para establecer la velocidad a la que se producen las modificaciones de los parámetros reológicos derive de la aleatoriedad de los propios procesos fisiológicos, que tienen lugar en el tejido en función de las condiciones y tiempo de conservación, ocasionando tendencias de los parámetros reológicos poco claras. Los valores de los parámetros reológicos representan la respuesta mecánica de la presión interna celular, que disminuye a lo largo del periodo de conservación, así como la disminución de las características elásticas de las paredes celulares, y por lo tanto, el incremento de su rigidez.

5.4.2. Efecto del escaldado en la firmeza de tejido de patata y su relación con la actividad pectinmetilesterasa PME

La optimización del escaldado precisa de la realización del tratamiento térmico mínimo, pero a la vez suficiente, para inactivar las enzimas responsables de modificaciones degradativas durante la congelación y la conservación al estado congelado. Ello permitirá minimizar otras consecuencias negativas inducidas, tales como las modificaciones estructurales que ocasionan cambios en la textura de los productos escaldados, y que han sido puestas de manifiesto mediante técnicas histológicas por numerosos investigadores [Canet (1980) y Rose y col. (1989) en patatas; Canet y Tortosa (1990) en guisantes; Fuchigami y col. (1995a, b) en zanahorias].

La firmeza del tejido de patata en estudio, medida a través de los parámetros derivados del ensayo de compresión uniaxial, aumenta aproximadamente en un 22% de su valor original en el control fresco tras la realización de un escaldado a 60 °C durante 45 min, y tan sólo en un 6%, cuando el tiempo de tratamiento se prorroga hasta 60 min. Este efecto es principalmente atribuido a la activación de la PME. No obstante, a una temperatura de escaldado de 60 °C, la enzima PME parece tener un tiempo de inactivación relativamente corto en el tejido de patata (cv. *Kennebec*), ya que a los 20 min de tratamiento su actividad aumentó aproximadamente en un 65% en comparación con aquella detectada en el tejido fresco, pero a los 60 min de tratamiento su actividad disminuyó cerca de un 40% de su valor original. Asimismo, es posible que su temperatura óptima de activación sea ligeramente inferior a 60 °C.

Nuestros resultados coinciden con los aportados por González-Martínez y col. (2004), quienes indicaron que el escaldado entre 60 y 70 °C induce la activación térmica de la enzima PME en patatas (cv. *Asterix*), y tiene lugar tan pronto como el tejido alcanza una temperatura media superior a 50 °C. Sin embargo, la actividad residual de la enzima PME en el tejido no muestra una dependencia lineal con la temperatura en el intervalo comprendido entre 45 y 69 °C, sugiriendo que existen factores adicionales asociados a cambios biológicos, tales como la disfunción de la membrana celular inducida térmicamente, la cual afecta el nivel de actividad enzimática en el tejido. Los resultados observados por diferentes investigadores en relación a la temperatura y tiempo de activación de esta enzima, son en ocasiones contradictorios. En tubérculos de patata de otras variedades (cv. *Nicola* e *Irene*), Van Dijk y col. (2002a) observaron que la actividad PME tiende a permanecer constante tras un precalentamiento a 60 °C durante 60 min. Sin embargo, González-Martínez y col. (2004) afirman que la activación térmica de la PME en el tejido de patata tiene lugar durante los dos primeros minutos de escaldado y tiempos de calentamiento mayores inducen la rápida desactivación de la enzima.

Numerosos estudios precedentes han evidenciado que a temperaturas comprendidas entre 50 y 70 °C se incrementa la actividad enzimática PME (Bartolome y Hoff, 1972; Van Buren, 1979; Moledina y col., 1981; Andersson y col., 1994; Tijssens y col., 1997; Stolle-Smits y col., 2000; Van Dijk y col., 2002c). Bartolome y Hoff (1972) asociaron la activación de la enzima PME con la pérdida de semipermeabilidad de la membrana celular, que en patata se produce en un intervalo de temperaturas comprendido entre 60 y 70 °C. González-Martínez y col. (2003) han

señalado que la disfunción de la membrana celular en patata se produce a 55 °C. De este modo, es razonable creer que el aumento en la actividad PME podría ser causado por la difusión de solutos desde el citoplasma posteriormente a la alteración de la membrana celular.

González-Martínez y col. (2004) señalan que la actividad PME residual aparente del tejido de patata después del escaldado parece exhibir un comportamiento característico, diferenciado por un aumento constante de la actividad hasta los 55 °C, seguido de una disminución de la misma por encima de 70 °C. La actividad óptima de la enzima PME en patatas nuevas se obtuvo con un escaldado a 65 °C durante 15 min (Abu-Ghannam y Crowley, 2006). A 75 °C se produjo una rápida disminución de la actividad después de 10 min de tratamiento, con una completa inactivación inmediatamente después de 20 min. Estos resultados coinciden con los presentados en este estudio, dado que en patata (cv. *Kennebec*) la actividad PME igualmente disminuyó hasta menos de un 10% de su valor original en el control fresco después de un escaldado a 70 °C durante 5 min, no detectándose actividad enzimática ninguna a esta temperatura para tiempos superiores.

Tijssens y col. (1997) establecieron las cinéticas de la actividad de la enzima PME en función de la temperatura en tubérculos de patata (cv. *Bintje*), y revelaron la existencia de dos formas isoméricas de la enzima, una ligada y otra soluble. Conforme a estos autores, la disminución del retardo en la actividad es consecuencia de la conversión de la enzima ligada a enzima libre. Estos mismos investigadores señalaron que la actividad PME disminuyó con el tiempo para las diferentes temperaturas de escaldado utilizadas, tanto en patata como en zanahoria. Igualmente, indicaron que la actividad resistente al calor, es decir, la actividad residual, pareció no existir, ya que la actividad determinada a todas las temperaturas ensayadas tendió a disminuir hasta cero. Esto implica que la enzima se desnaturaliza completamente en las distintas temperaturas estudiadas si se le proporciona el tiempo suficiente.

Las distintas actividades óptimas de activación de la enzima PME que presentan los diferentes investigadores pueden atribuirse a variaciones en la composición y en la variedad de patata. En cualquier caso, todas las temperaturas óptimas observadas se sitúan en un intervalo comprendido entre 50 y 70 °C.

Indiscutiblemente, cuando el tejido escaldado se somete posteriormente a una cocción o a un proceso de congelación con cocción final, la firmeza respecto a aquella del tejido únicamente escaldado disminuye. Sin embargo, el escaldado a 60 °C produce

un incremento de la firmeza, con respecto al tejido fresco sin escaldar, más significativo cuando se realiza previamente al procesado. Este resultado manifiesta que la realización de un escaldado a 60 °C puede asociarse con un aumento de la resistencia mecánica del tejido de patata, el cual es especialmente notable tras ser sometido a posteriores operaciones de proceso.

A su vez, Verlinden y col. (2000) observaron que muestras de patata (cv. *Bintje*, *Irene* y *Nicola*) que no habían sido escaldadas antes de la cocción presentaban valores de fuerza máxima menores que aquellas escaldadas, enfriadas y cocidas. Igualmente, la aplicación de un tratamiento a baja temperatura (65 °C) seguido de un escaldado a temperatura elevada (95-100 °C), dio lugar a un aumento de la resistencia al corte en patatas, en comparación con la obtenida tras el procesado directo sin una etapa previa de escaldado (Abu-Ghannam y Crowley, 2006). La realización de un escaldado a 65 °C dió lugar a un producto final de alta calidad en el que el tejido se mantuvo firme, incluso después de 25 min de procesado a 100 °C. Además, las patatas que se escaldaron a 65 °C mostraron una textura significativamente más firme que aquellas escaldadas a 75 °C. La actividad de la enzima PME aumentó cuando el escaldado se llevó a cabo a 65 °C, y resultó en un posterior fortalecimiento de la estructura de la patata tras el subsiguiente procesado. Estos autores señalan que el efecto de firmeza provocado por el escaldado a baja temperatura en tejido de patata es más pronunciado cuando el escaldado es sucedido de otro tratamiento térmico como es la cocción. Asimismo, y para otras estructuras vegetales, Wu y Chang (1990) observaron que la firmeza de brócoli y espárrago se incrementa cuando el procesado es precedido de una etapa de escaldado, correspondiendo la mayor firmeza a la temperatura correspondiente a la de una actividad pectinesterasa óptima para cada vegetal. Durante el escaldado de los tubérculos de patata, la heterogeneidad del calentamiento es obvia, quedando la superficie del tejido más expuesta a las condiciones del tratamiento que las capas más internas. Por lo tanto, debe considerarse que este hecho juega un papel esencial en el grado de activación/inactivación térmica de la enzima PME dentro del tejido, ya que la retención de actividad de la enzima depende del comportamiento de la misma relacionado con la temperatura. El nivel de actividad PME residual en patatas escaldadas depende de la distribución de la temperatura final en el interior del tejido, la cual a su vez está influenciada por la temperatura y tiempo del escaldado realizado.

Conforme a Truong y col. (1998), el tejido de batata escaldada a cierta temperatura durante un tiempo determinado llega a comportarse como un sólido elástico

con una textura resistente y fuerte. Más concretamente, observaron que en las muestras escaldadas a 60 °C sin más procesado, la firmeza aumentaba con el tiempo de escaldado, especialmente entre 45 y 150 minutos. En comparación con la batata cocida sin escaldar, las muestras cocidas y escaldadas a 60 y 70 °C durante tiempos comprendidos entre 45 y 150 minutos, fueron respectiva y aproximadamente entre 4,2-13,6 y 3,8-6,2 veces más firmes. También Van Dijk y col. (2002c) observaron que al aumentar el tiempo de precalentamiento a 60 °C, realizado previamente a una cocción, se precisa una fuerza superior para fracturar el tejido de patata y se produce un aumento en la firmeza percibida. Se ha puesto de manifiesto que el efecto en la firmeza que produce la desesterificación de las pectinas atribuible a la enzima PME, se hace evidente exclusivamente después de un calentamiento a temperatura elevada, como es el caso de una esterilización o de una cocción. La pectina desesterificada es menos susceptible a una posterior degradación β -eliminativa y, por lo tanto, es más estable al calor. De esta forma, el procesado subsiguiente incrementa la insolubilidad de la pectina, lo que a su vez conlleva el aumento de la adhesión celular (Stolle-Smits y col., 1998).

Análogamente, en otro tejido vegetal como es la judía verde, se ha demostrado que cuando se somete a una operación de escaldado sin más procesado posterior, no es posible apreciar ningún incremento en la firmeza del tejido (Canet y col., 2005). Abu-Ghannam y Crowley (2006) también observaron que en patatas nuevas sometidas a temperaturas de escaldado comprendidas entre 60 y 75 °C sin posterior procesado, los cambios en la textura fueron mínimos y representaron menos del 20% del valor inicial de firmeza del material sin tratar. De la misma forma, Fuchigami y col. (1995b) señalaron una tendencia similar en zanahorias y Spiess y col. (1987) en patatas.

En el presente estudio, el aumento de firmeza observado en relación a la que presentan las muestras de patata sin escaldar, disminuye en el siguiente orden: escaldadas a 60 °C durante 60 min y cocidas > escaldadas a 60 °C durante 60 min, congeladas y cocidas > escaldadas a 60 °C durante 60 min. Lógicamente, las diferencias observadas entre las muestras escaldadas y cocidas y aquellas escaldadas, congeladas y cocidas sólo puede ser consecuencia del proceso de congelación en si mismo, que produce efectos negativos en la calidad textural de los vegetales debido fundamentalmente a los fenómenos de cristalización. Incluso cuando la congelación se realiza a velocidades rápidas es inevitable que se produzca un cierto grado de daño y ruptura de paredes celulares. Además, algunos materiales de la pared celular, dañados

en el proceso de congelación, se pierden durante la posterior cocción, lo que justifica la menor firmeza observada en el tejido de patata escaldado, congelado y cocido en comparación con la correspondiente a la de las muestras escaldadas y cocidas directamente.

Carbonell y col. (2006) mostraron que el escaldado en etapas (la primera etapa a 70 °C durante 10 min, seguida de un escaldado convencional a 97 °C durante 2 min) con cloruro cálcico era efectivo en mejorar la textura del tejido de patata (cv. *Cultra*) sometido a posterior congelación y descongelación, aunque sin cocción final. El incremento de actividad PME, junto con la modificación del almidón, pueden considerarse las causas del mantenimiento/incremento de la firmeza en patatas congeladas. La activación de la PME se produce en la primera etapa, aumentando el número de grupos carboxilos libres de la pectina que pueden reaccionar con el calcio. Por el contrario, la falta de activación de la enzima PME, a pesar de la presencia de cloruro cálcico, puede explicar la disminución en la firmeza del tejido de patata sometido a un escaldado convencional, congelado y descongelado.

Al mismo tiempo, el procesado posterior al escaldado también modifica la resistencia mecánica del tejido de patata en estudio en comparación a la obtenida en las muestras únicamente escaldadas a 70 y 80 °C sin más procesado. En el tejido de patata escaldado a 70 °C, la tensión de ingeniería (σ_u) disminuye sólo en un 15% después de 60 min de tratamiento. A su vez, cuando las muestras escaldadas a 70 °C son seguidamente cocidas, la mejora en la firmeza puede ser apreciada hasta los 45 min. Sin embargo, cuando las muestras escaldadas a 70 °C son subsiguientemente congeladas y cocidas, la firmeza del tejido es menor que la del control sin escaldar congelado y cocido. Este resultado sugiere la importancia de considerar todas las etapas que están involucradas en el proceso completo de producción de patata congelada, al objeto de ser capaces de determinar el verdadero efecto del escaldado a baja temperatura largo tiempo en su textura.

Laborde y Padilla-Zakour (2003) observaron que la disminución de la rotura del tejido de patata con el aumento de la temperatura de escaldado (desde 52 a 85 °C durante 30 min) no fue acompañada de un aumento perceptible de la firmeza del tejido. El escaldado sólo fue efectivo en la mejora de la firmeza de patatas (cv. *Atlantic*) cuando el tejido fue sometido a un pretratamiento de inmersión en disolución de cloruro cálcico. Este resultado sugiere que el contenido inicial en cationes divalentes en esta variedad de patata no es por si solo, lo suficientemente elevado como para causar un

engrosamiento de la pared celular. El efecto del calcio sobre la firmeza en patatas va acompañado del incremento paralelo de actividad PME y descenso del grado de esterificación de las pectinas y del aumento del contenido en Ca^{2+} en la pared celular, lo cual pone de manifiesto la importancia de la pectínmetilesterasa en la mejora de la firmeza. Además, el incremento de actividad PME se produce en un intervalo estrecho de temperatura por encima del cual tiene lugar la desnaturalización de la enzima, como se ha mencionado anteriormente.

Efectivamente, cuando el tejido de patata en estudio se escalfa a 80 °C, la firmeza del tejido comparada con la del control fresco aumenta durante los primeros 5 min de tratamiento, pero si se prolonga el tiempo de escaldado hasta 60 min, σ_u y E disminuyen aproximadamente en un 70 y en un 50 % de sus valores originales en el control fresco, respectivamente. Este resultado sugiere que la disrupción térmica del tejido de patata ocasionada por un tratamiento de escaldado realizado a alta temperatura omite el efecto de retención de firmeza atribuible al escaldado realizado bajo determinadas especificaciones, acompañado posiblemente de la desnaturalización de la enzima dado que no se detectó actividad PME en las muestras escaldadas a 80 °C. El efecto del escaldado a 80 °C en el tejido de patata, es decir su ablandamiento con el tiempo de tratamiento, se ve enmascarado si las muestras son cocidas rigurosamente durante un periodo de tiempo adicional.

La elevada temperatura que alcanzan las muestras de patata en el escaldado a 80 °C conlleva tanto la lixiviación de los carbohidratos de bajo peso molecular como la de los compuestos amino. En el caso de las muestras escaldadas y cocidas, así como en aquellas escaldadas, congeladas y cocidas, la disminución del contenido en materia seca, en comparación con el determinado en el control fresco, está posiblemente relacionada tanto con la lixiviación de los hidrolizados del almidón como consecuencia de la ruptura enzimática de dicho almidón gelatinizado por el calor, como de los componentes de bajo peso molecular (Walter y col., 2003).

Como se ha indicado previamente, la firmeza medida por razón de los parámetros derivados del ensayo de compresión aumenta significativamente, especialmente si las muestras escaldadas a 60 °C son posteriormente cocidas y congeladas y cocidas. Sin embargo, las temperaturas y tiempos de escaldado que producen la máxima firmeza, no coinciden exactamente con los de máxima activación de la enzima PME. Esta comparación permite intuir que la activación de la enzima PME y, por lo tanto, la consecuente disminución en el grado de esterificación de las pectinas,

puede no ser el único mecanismo involucrado en el efecto de firmeza que ocasiona el escaldado a baja temperatura en los tejidos de patata procesados. Asimismo, Walter y col. (2003) encontraron que la actividad PME en batatas disminuía alrededor de un 82 % después de 20 min de escaldado a 62 °C, mientras que la firmeza de la muestra continuaba aumentando con el tiempo de escaldado, indicando que la demetilación de la pectina por la enzima explica sólo parcialmente la retención de firmeza asociada con el escaldado a baja temperatura.

Van Dijk y col. (2002c) observaron que el escaldado a baja temperatura produce un efecto de firmeza en patata atribuible a la enzima PME, que resulta en una integridad mayor de los materiales constitutivos de la pared celular y, por lo tanto, en una textura más firme. No obstante, estos autores también observaron que existía glucosa entre los materiales de la pared celular en las patatas escaldadas a 60 °C y que, sin embargo, no estaba presente en las muestras tratadas a 78 °C. Binner y col. (2000) sugirieron que el efecto de firmeza detectado en batatas cocidas en agua a 70 °C, no es provocado por la enzima PME, sino por la descomposición del almidón en azúcares que migran de la célula sin provocar separación celular. Nuestros resultados prueban que ciertamente, junto con la actividad PME, parecería probable que los productos derivados de la degradación del almidón en la patata tratada, pudiesen asimismo contribuir al efecto de firmeza detectado en las patatas escaldadas a 60 °C y cocidas, y en aquellas congeladas y cocidas posteriormente. En otros estudios, estos mismos investigadores señalan incluso que la contribución del almidón a la textura y firmeza de las patatas cocidas predomina sobre el papel desempeñado por los cambios en los polímeros constitutivos de la pared celular (Van Dijk y col., 2002a, b).

En el tubérculo de patata, en el que el almidón es el constituyente mayoritario de la materia seca, el establecimiento de qué componentes estructurales y sus modificaciones son responsables de la firmeza del mismo cuando es sometido a tratamientos térmicos de escaldado/cocción continua siendo, hoy en día, motivo de controversia entre distintos investigadores, atribuyéndose a menudo a la hidratación, hinchamiento, gelatinización y retrogradación del almidón, a la estabilidad de las sustancias pécticas de la pared celular y la lámina media, o a una combinación de las modificaciones de ambos elementos estructurales (Canet, 1980; Álvarez, 1996). Igualmente, existen distintas teorías presentes en la literatura para tratar de explicar el efecto de firmeza que el escaldado a baja temperatura-largo tiempo produce en el tejido de patata en un intervalo de temperatura de 50 - 80 °C y, más concretamente, a temperaturas de 60 - 70 °C, seguido de enfriamiento.

Los mecanismos más mencionados como responsables de la firmeza del tejido son: la retrogradación del almidón, la migración de amilosa de los gránulos a la lámina media y pared celular y su estabilización por activación de la enzima PME y por la liberación de calcio desde el almidón gelatinizado, formándose enlaces iónicos entre este catión y los residuos de ácido galacturónico desesterificados pertenecientes a cadenas pécticas adyacentes. Estos complejos formados, actuarán como sustancia cementante intercelular, confiriendo mayor firmeza a los tejidos. Canet (1980) y más recientemente Andersson y col. (1994), señalan que ninguna de estas teorías puede, por sí sola, explicar este efecto de firmeza y que más de un mecanismo parece estar involucrado.

A pesar de la controversia existente en relación con el o los mecanismo/s implicados en el efecto de firmeza provocado por el escaldado a baja temperatura (LTB), los tratamientos aplicados en este estudio mejoran la resistencia mecánica y la elasticidad de la patata, haciéndola menos quebradiza y más adecuada para su inclusión en productos procesados elaborados a base de patata.

5.4.3. Optimización del escaldado LTB mediante metodología de superficies de respuesta (RSM)

Basándose en los resultados expuestos, seguidamente se estudió el efecto de la temperatura y tiempo de escaldado en las propiedades reológicas de compresión y en la actividad enzimática PME mediante RSM. Los intervalos de temperatura y tiempo de escaldado estudiados fueron (55-65 °C) y (40-80 min), respectivamente. Asimismo, Severini y col. (2004) utilizaron la metodología RSM para investigar las variables del escaldado a baja temperatura que afectan la firmeza de rodajas de patata: el tiempo de escaldado, concentración de NaCl o CaCl₂ y ácido láctico. Los resultados indicaron que los modelos matemáticos ajustados pueden proporcionar una estimación adecuada de los efectos de los factores individuales y su interacción en la retención de la firmeza de patata procesada (Álvarez y col., 1999).

En este estudio, las condiciones de escaldado a baja temperatura y largo tiempo afectan significativamente las propiedades mecánicas de compresión y la actividad PME del tejido. Los valores más elevados de los parámetros mecánicos se obtienen para el tratamiento en los puntos centrales replicados (60 °C, 60 min), así como en las muestras escaldadas en un punto axial (60 °C; 88,28 min). Los valores más elevados de actividad PME se obtienen para el tratamiento a 55 °C durante 80 min, si bien los niveles de

actividad en los puntos centrales replicados y en las muestras escaldadas a 55 °C durante 40 minutos son también elevados. Cuando la temperatura de escaldado fue superior a 60 °C, no se detectó actividad PME en el tejido. Este resultado, a priori, se opone a lo mencionado anteriormente, puesto que se observó que en los tubérculos no sometidos a conservación, la actividad PME disminuyó cerca de un 40% de su valor original tras 60 min de tratamiento a 60 °C, y en contraste en esta segunda serie de experimentos, el valor medio de la actividad PME en la combinación de 60 °C durante 60 min es muy similar al observado en el tubérculo de patata fresco.

Se ha indicado que las diferencias en las condiciones óptimas para el escaldado en etapas que proponen los diferentes investigadores son una consecuencia de los niveles desiguales de actividad enzimática PME que se determinan en las distintas variedades de patata, los cuales son, a su vez, afectados por la madurez del tubérculo y la época del año (Warren y Woodman, 1974). En este caso, hay que subrayar que las distintas combinaciones de temperatura y tiempo de escaldado dadas por el diseño central se realizaron tras conservar los tubérculos al estado refrigerado durante 30-40 días y, como hemos comentado anteriormente, el efecto del tiempo de conservación de los tubérculos de esta variedad es muy significativo en la actividad PME determinada en el tejido fresco, siendo máxima en los tubérculos conservados aproximadamente un mes tras su recepción. Obviamente, una actividad enzimática más elevada en el tejido determina que su comportamiento frente a la temperatura y el tiempo de escaldado no sea exactamente el mismo.

Los análisis de varianza de los coeficientes de regresión estimados para los modelos permiten observar que ambas variables independientes influyen en el escaldado a baja temperatura, lo que indica la existencia de un nivel óptimo de la temperatura y tiempo de escaldado para las variables dependientes en los intervalos estudiados. No obstante, conforme a Henika (1982), el modelo ajustado para E tendría un porcentaje de variabilidad explicada bajo ($0,75 < R^2 < 0,85$), y en consecuencia sólo debe utilizarse para analizar tendencias. Entre las causas posibles relacionadas con un modelado pobre, pueden citarse: una distribución sesgada de la respuesta, la existencia de curvatura en la relación entre una variable de respuesta y un factor del diseño, una variación alta entre los puntos replicados y la existencia de algún punto experimental periférico o alejado del resto (Downey, 2003).

En el escaldado a baja temperatura largo tiempo, los parámetros de compresión y la actividad PME se incrementaron con la temperatura y el tiempo de tratamiento hasta

que alcanzaron ciertos niveles, por encima de los cuales disminuyeron, definiendo de esta forma la presencia de una región óptima. La forma de los gráficos parece indicar la existencia de una clara relación entre una textura más firme y el incremento de la actividad enzimática PME en el tejido de patata. Este resultado corrobora otras investigaciones precedentes. En tubérculos de patata (cv. *Monalisa*), las correlaciones elevadas establecidas entre los parámetros reológicos de diferentes ensayos mecánicos y la actividad PME, demostraron que el efecto de firmeza producido por el escaldado en etapas (64 °C durante 30 min, seguido de un escaldado convencional a 97 °C durante 2 min) podía atribuirse a la actividad de la enzima pectinmetilesterasa y su efecto sobre las cadenas pécticas (Álvarez y col., 1999). En pimientos jalapeños escaldados en solución de cloruro cálcico previamente a su congelación, el incremento de firmeza se atribuyó al efecto de la acción combinada de la actividad de la enzima PME sobre el material péctico y la adición del calcio como agente ligante (Pérez-Alemán y col., 2005). La congelación produce daños en la estructura de las células epidérmicas y parenquimáticas, siendo en parte atenuados por los tratamientos con calcio. Alonso (1993), observó que la aplicación de calcio incrementó el efecto del pretratamiento térmico sobre la firmeza de cerezas congeladas, aumentando la actividad de la PME. Su presencia produce engrosamiento de la pared celular que contrarresta de forma importante la pérdida de turgencia producida por la congelación.

Los puntos estacionarios que evidencian una firmeza máxima en el tejido de patata estudiado, presentaron valores críticos en la región delimitada por los intervalos estudiados, estando próximos a 60 °C y 70 min. En este estudio todos los puntos estacionarios eran manifiestamente de respuesta máxima, por lo que no se llevó a cabo un análisis canónico de los modelos (Myers y Montgomery, 1995; Álvarez y Canet, 1999a; Álvarez y col., 1999).

Con el fin de probar la exactitud de los modelos de predicción de los parámetros de compresión elegidos, se llevó a cabo experimentalmente una validación de los mismos, realizándose para ello el escaldado a 60 °C durante 70 min. El modelo de segundo orden ajustado para la tensión de ingeniería (σ_u), presentó la variabilidad explicada superior, la prueba de falta de ajuste del modelo fue no significativa y, asimismo, se obtuvo una diferencia muy pequeña entre el valor experimental y el valor predicho por el modelo en la combinación aleatoria (60 °C, 70 min), escogida próxima al punto óptimo. Por lo tanto, esta propiedad reológica puede considerarse como la más apropiada para realizar estudios de predicción de la resistencia mecánica de tejidos de

patata sometidos a un escaldado a baja temperatura largo tiempo, seguido de un proceso de congelación con una cocción final. Los resultados parecen indicar la existencia de una clara relación entre una textura más firme relacionada con el escaldado a 60 °C durante 70 min y el incremento de la actividad enzimática PME en el tejido de patata (cv. *Kennebec*).

5.5. **EFFECTO DEL ESCALDADO en la CALIDAD DE PURÉ DE PATATA**

Los resultados obtenidos en esta primera serie de experimentos aplicados en tejido de patata de la variedad cv. *Kennebec*, se utilizan para establecer qué intervalos de temperatura y tiempo de escaldado pueden ser finalmente más adecuados para ser aplicados en el tejido con el que se elabora seguidamente el puré de patata, a fin de que este último producto sea aceptable para los consumidores en base a sus atributos sensoriales (textura, color y sabor). Las condiciones de escaldado afectaron significativamente las propiedades reológicas oscilatorias y texturales TPA, los parámetros de penetración cónica, los atributos sensoriales así como los parámetros de color del producto y su contenido en materia seca, medidos en el puré de patata fresco, así como congelado y descongelado (Capítulo II.2).

Existen escasos estudios basados en la aplicación del escaldado a vegetales para su transformación posterior en puré, y la mayoría de las investigaciones encontradas en la literatura aplican un escaldado convencional a alta temperatura corto tiempo, dirigido únicamente a la inactivación de las enzimas responsables de la degradación de color y de la aparición de olores y sabores extraños durante la conservación. Entre ellos, se puede citar el estudio de Premakumar y Khurdiya (2002), quienes investigaron y compararon el efecto de dos métodos de escaldado (en microondas y convencional en baño de agua a 100 °C durante 8 min) en la calidad de puré de banana, además de evaluar la calidad organoléptica (color, sabor, textura) del puré mediante una escala hedónica de 9 puntos. El grado de inactivación térmica en agua y por microondas de la enzima PME fue similar. Sin embargo, el puré preparado a partir de bananas escaldadas en microondas recibió mayores puntuaciones de textura y sabor que el preparado a partir de bananas escaldadas en agua, mientras que en lo que respecta al color, los panelistas no observaron diferencias entre los dos tipos de puré.

Los resultados indicaron que en el puré de patata natural estudiado, posteriormente a un escaldado bajo determinadas condiciones de baja temperatura -

largo tiempo, las paredes celulares son más firmes que aquellas de las células cocidas directamente sin tratamiento previo, donde la solubilización es más completa, confirmando que los tratamientos de escaldado a baja temperatura aumentan la resistencia del tejido de patata y mejoran la retención de firmeza durante el posterior procesamiento (cocción y congelación/descongelación) al que se ve sometido el producto para la obtención de puré de patata, coincidiendo con los resultados señalados en el Capítulo II.1. Este efecto también se detectó después de la congelación y descongelación de las muestras, aunque las diferencias entre las muestras escaldadas y los controles no fueron estadísticamente significativas para la mayoría de los parámetros determinados en el puré de patata congelado y descongelado, lo que significa que la posterior congelación y descongelación de las muestras puede enmascarar las diferencias establecidas entre los purés de patata escaldados y aquellos que no se sometieron a un escaldado previo.

En el puré de patata escaldado, tanto fresco como congelado y descongelado, los valores más elevados de los parámetros de penetración cónica, de las propiedades texturales TPA, y de los módulos de almacenamiento, de pérdidas y de la viscosidad compleja, se observaron en las muestras escaldadas bajo la condición correspondiente a los puntos centrales replicados (65 °C, 30 min). La firmeza percibida sensorialmente igualmente aumentó significativamente en el producto congelado y descongelado tras este tratamiento de escaldado. Estos resultados ponen de manifiesto el efecto espesante producido en la estructura del puré por la realización de un escaldado a 65 °C durante 30 min. Sin embargo, cuando la temperatura de escaldado fue inferior a 65 °C, los valores de los parámetros fueron inferiores a los obtenidos en los controles sin escaldar, evidenciando que el escaldado bajo ciertas condiciones puede asimismo causar un ablandamiento de la estructura del puré de patata. Esta afirmación se puede hacer extensiva a otros purés de vegetales y frutas. Yang y Lee (2000) observaron que el escaldado incrementó la viscosidad inicial de purés de caqui congelados y descongelados hasta el doble de la correspondiente al control sin tratamiento previo, aunque a su vez provocó una reducción de la viscosidad mucho mayor durante la conservación al estado congelado. Además, observaron que la descongelación a bajas temperaturas o en microondas no tuvo efecto significativo en la calidad del puré. Igualmente, en rodajas de zanahoria, temperaturas de escaldado relativamente elevadas y tiempos largos, dieron lugar a un aumento de la viscosidad y de los parámetros del color detectables en el puré de zanahoria elaborado posteriormente (Yang y Yen, 1998).

Como se ha mencionado, las teorías justificativas del efecto de firmeza que causa el escaldado realizado bajo determinadas condiciones, se agrupan mayoritariamente en torno a la activación de la enzima PME. La disminución del grado de metilación provocado por la enzima, podría desencadenar sucesivamente diferentes mecanismos interrelacionados con la textura y la firmeza, tales como formación de enlaces iónicos entre Ca^{2+} y los residuos de ácido galacturónico desesterificados pertenecientes a cadenas pécticas adyacentes, aumento de la hidratación en los lados demetilados y la disminución de la susceptibilidad a la β -degradación de las pectinas inducida por el calor (Keijbets y Pilnik, 1974).

Fundamentándonos en los resultados obtenidos en el estudio previo de optimización (Capítulo II.1), donde se encontró una correlación elevada entre la actividad enzimática PME y el incremento de la firmeza de los tejidos de patata, demostrando que la enzima en sí misma es una de los principales contribuyentes a la firmeza de las patatas escaldadas y congeladas, parece obvio que el engrosamiento ocasionado en las paredes celulares por el escaldado a 65 °C durante 30 min y, detectado en el puré de patata por los parámetros instrumentales, puede atribuirse a la activación de la enzima PME.

En ambos controles, y en todas las muestras escaldadas previamente a la cocción, las propiedades texturales TPA, excepto la consistencia, y los parámetros de penetración fueron mayores en los purés de patata procesados que en sus homólogos frescos, lo que es consecuente con las puntuaciones otorgadas a los atributos sensoriales cohesividad y adhesividad, bajo las mismas condiciones de escaldado. Sin embargo, se observó un efecto opuesto si se consideran los resultados de los parámetros oscilatorios, es decir, estos últimos fueron superiores en los purés frescos que en los correspondientes homólogos procesados, por lo que parece obvio que diferentes parámetros detectan diferentes cambios estructurales y de composición producidos por el procesado en el puré de patata, como igualmente muestran los resultados recogidos en el Capítulo III. La textura del tejido comestible está conferida por la pared celular y su lámina media, y se ve afectada por cambios en la adhesión celular y por la degradación de la pectina, mientras que en los productos macerados el efecto de la fricción celular tiene una trascendencia superior que la adhesión celular en la viscosidad aparente (Shomer y col., 1993). Los parámetros de firmeza junto con la adhesividad, elasticidad, cohesividad y pastosidad pueden relacionarse con la medida de la adhesión celular en el

puré de patata, mientras que las propiedades reológicas oscilatorias y la consistencia podrían representar una medida de la fricción intercelular.

Hadziyev y Steele (1979) observaron que la realización de un precalentamiento, seguido de una etapa de enfriamiento, previamente a la cocción de rodajas de patata, y la adición de ingredientes adecuados influían positivamente en la textura del producto de patata reconstituido. El efecto beneficioso del precalentamiento y la etapa de enfriamiento se atribuye a cambios tanto de la fracción de almidón como de las sustancias pécticas de la lámina media. El almidón que gelatiniza durante el precalentamiento sufre retrogradación durante el enfriamiento (Lamberti y col., 2004). Este último proceso reduce la desintegración del almidón durante la cocción posterior al decrecer la presión de hinchamiento ejercida por los gránulos de almidón y, a su vez, el redondeado de las células durante la cocción (Potter y col., 1959). La presión de hinchamiento del almidón es un elemento causativo de la separación celular debido a la pérdida de propiedades adhesivas de la lámina intermedia (Jarvis y col., 1992). Biekman (1992) estudió la maceración enzimática de patatas a las que se aplica un escaldado previo para la producción de puré de patata instantáneo deshidratado. Las enzimas responsables de la desintegración del tejido (pectinasas, celulasas y hemicelulasas) presentan una aplicabilidad potencial para el procesado de tejidos vegetales en productos alimenticios, como es la maceración para la producción de purés. Se concluyó que el proceso de maceración se ve limitado como consecuencia de la difusión de las enzimas a través del tejido, y que el escaldado ejerció un efecto positivo en mejorar la eficacia de la difusión.

Respecto al **color** y su degradación en los alimentos procesados, se ha investigado en términos de cambios de los valores de color de la escala CIElab $L^*a^*b^*$ (Garza y col., 1999; Moyano y col., 2008). En la práctica, cualquier cambio en los valores de a^* y b^* están asociados con un cambio simultáneo en los valores de L^* . Por tanto, desde el punto de vista del procesado podría ser más relevante la representación de calidad en términos de combinaciones de color (Ahmed, 2004a). Icier y col. (2006) utilizaron distintas combinaciones de los parámetros de color para evaluar el efecto del escaldado tradicional y óhmico en los cambios de color de puré de guisantes. Sin embargo, en el caso del puré de patata es la combinación L^*/b^* la que se ha considerado como un parámetro indicativo y adecuado para describir el color del producto. Diferentes autores utilizan diferentes combinaciones de parámetros de color, y posiblemente no se puede afirmar cual es la mejor combinación, sino que cada una o

varias de ellas pueden ser adecuadas para describir los cambios de color según el tipo de alimento.

En términos generales, en el puré de patata fresco las diferentes condiciones de temperatura y tiempo de escaldado reducen los valores de L^* , a^* y b^* , pero incrementan el valor de la relación L^*/b^* en las muestras con respecto a los controles considerados. Valores de L^* negativos indican una disminución de la luminosidad mientras que el incremento de los valores a^* y b^* indican un incremento de la rojez y amarillez, respectivamente. Por lo tanto, la realización de un escaldado preliminar a la cocción, da lugar a un puré de patata, tanto fresco como congelado y descongelado, con un color más claro que si es sometido únicamente a una cocción directa. El escaldado, de igual forma, produjo una pérdida de color significativa en purés de caqui congelados (Yang y Lee, 2000). No obstante, Dutta y col. (2006) mostraron que el puré de calabaza se torna más oscuro y pierde su amarillez con el aumento del tiempo y la temperatura de calentamiento, lo que corresponde a una disminución de su luminosidad y del valor b respectivamente. Un comportamiento similar respecto a la luminosidad se observó en puré de albaricoque (Ávila y Silva, 1999).

Respecto a la pérdida de color observada en el puré de patata, los valores de los ratios L^*/b^* en las muestras frescas escaldadas y congeladas/descongeladas escaldadas fueron bastante similares. Este resultado contradice el obtenido en el estudio del efecto de las condiciones de congelación y descongelación (Capítulo I.4), donde se observó que, tanto en puré de patata natural como comercial, los productos congelados y descongelados eran más oscuros que los purés frescos, lo que se adscribió a un posible pardeamiento inducido por la descongelación en microondas, que provocaría la degradación de pigmentos termolábiles que dan lugar a la formación de compuestos oscuros, que a su vez reducen la luminosidad. Las muestras escaldadas en microondas mostraron los mayores valores de b^* , lo que podría ser considerado como un índice del inicio de la reacción de Maillard (Morales y van Boekel, 1998; Carabasa-Giribet e Ibarz Ribas, 2000). Severini y col. (2004) observaron que cubos de patata (cv. *Primura*) escaldados y deshidratados en microondas se oscurecieron más rápidamente que los deshidratados en aire (con mayor pérdida de luminosidad y mayor rojez), probablemente debido a los efectos de las microondas. Igualmente, la descongelación en microondas del puré de patata estudiado en el Capítulo I.4, produjo su oscurecimiento, posiblemente relacionado con la pérdida de agua asociada a dicha descongelación. Asimismo, el puré de patata congelado reconstituido a partir de copos fue más oscuro

que el puré de patata no sometido al proceso de congelación (O'Leary y col., 2000). Los resultados evidencian que la realización de un escaldado previo a la cocción, tiene un efecto positivo ya que disminuye las diferencias en la luminosidad existentes entre los purés de patata frescos y congelados/descongelados. A su vez, Bilisi y col. (1994) aplicaron un tratamiento de escaldado previo al procesado de diez variedades de tubérculos para su transformación en patatas fritas y puré de patata, que seguidamente fueron congeladas a -30 °C y conservadas a -18 °C durante 9 meses. Se realizó un análisis sensorial y se analizó el color de las muestras frescas y congeladas, observándose ligeros cambios de color durante la conservación al estado congelado, al igual que ocurre con el puré de patata estudiado (Capítulo I.4).

Tanto en el puré de patata fresco como en el congelado y descongelado, los porcentajes de **materia seca** son menores en las muestras escaldadas antes de la cocción que en los correspondientes controles sin escaldar, ya que el escaldado aumenta la permeabilidad de las membranas citoplasmáticas, permitiendo penetrar el agua en las células y espacios intercelulares, expulsando gases y otros compuestos volátiles (Canet y Hill, 1987), induciendo pérdidas de sustancias solubles e incrementando el contenido de humedad de las muestras. En términos generales, los contenidos de materia seca fueron mas bajos en los purés frescos que en los correspondientes congelados y descongelados tanto en las muestras escaldadas como en los controles, corroborando los resultados obtenidos en el Capítulo I.4 y confirmando resultados preliminares (Downey, 2003). Al mismo tiempo, estos resultados coinciden con las puntuaciones asignadas por los panelistas, quienes detectaron una humedad superior en el producto fresco. Además, la humedad también disminuyó significativamente en el producto congelado y descongelado, posteriormente al escaldado a 65 °C durante 30 min.

De manera general, tanto en el puré fresco como procesado, la puntuación más alta en **aceptabilidad global** correspondió a las muestras escaldadas a 70 °C durante 20 min, aunque sin diferencias significativas en las puntuaciones correspondientes a los controles sin escaldar. Por otro lado, las puntuaciones para la aceptabilidad global fueron superiores en los purés de patata escaldados, cocidos y seguidamente congelados y descongelados que en sus homólogos frescos; este resultado enfatiza el potencial que puede tener la realización de un escaldado preliminar a la cocción de los ingredientes para mejorar la calidad del puré de patata procesado mediante congelación y, consecuentemente, con una descongelación posterior.

Fundamentándonos en los resultados expuestos y en su análisis estadístico, se utilizó la metodología RSM para esclarecer la existencia o no de una temperatura y tiempo óptimos de la operación de escaldado realizado previamente a la cocción conjunta de todos los componentes, para las propiedades reológicas oscilatorias y texturales TPA, los parámetros de firmeza, el parámetro de color L^*/b^* , y la aceptabilidad global de los purés de patata, tanto frescos como congelados y descongelados.

Conforme a los resultados obtenidos se asume la presencia de una correlación entre el incremento de la aceptabilidad global y una textura y estructura más firme en el puré de patata, mostrando que un puré de patata más consistente constituye una mejora de su calidad y es un objetivo deseable. Sin embargo, Downey (2002) observó que una disminución en los valores de la resistencia máxima a la penetración en puré de patata representaba un producto que generaba una sensación más suave en la boca, lo que fue juzgado como deseable por los miembros del panel de cata.

En el puré de patata fresco, los valores críticos o puntos óptimos para la fuerza media y la viscosidad compleja, representando máxima firmeza y máximo espesamiento están próximos a una temperatura de escaldado de 70 °C y un tiempo de tratamiento de 30 min, mientras que para la aceptabilidad global, representando máxima predilección, el óptimo se aproximó a la misma temperatura (70 °C) pero tuvo inferior tiempo crítico (20 min). En el puré de patata congelado y descongelado, igualmente los puntos estacionarios para L^*/b^* significando el producto más claro, y para G'' y η^* , expresando el máximo espesamiento, estuvieron adyacentes a un escaldado realizado a 70 °C durante 30 min.

Con el fin de probar la exactitud de los modelos de predicción de los parámetros de calidad elegidos, se llevó a cabo experimentalmente una validación de los mismos, realizándose para ello el escaldado a 70 °C durante 25 min, como solución de compromiso entre los valores de los puntos estacionarios obtenidos. Tanto en el puré de patata fresco, como en el congelado y descongelado, los modelos ajustados para η^* presentan altos porcentajes de variabilidad explicada, pruebas de falta de ajuste no significativas, y exhiben la diferencia más pequeña entre los valores experimentales obtenidos y los valores predichos por los modelos; por lo tanto la viscosidad compleja puede considerarse como la propiedad oscilatoria más apropiada para representar el comportamiento reológico del puré de patata natural, fresco y procesado, sometido a

una operación de escaldado a baja temperatura largo tiempo realizada previamente a la cocción de sus ingredientes.

5.6. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CRIOPROTECTORES EN LA CALIDAD DE PURÉ DE PATATA

La adición tanto de pectina amidada de bajo metoxilo (ALM) como de pectina de alto metoxilo (HM) al puré de patata fresco, en concentraciones de 3 y 8 g kg⁻¹ respectivamente, redujo significativamente la fuerza media de penetración cónica, es decir, produjo un debilitamiento de la estructura de gel del producto fresco. Por el contrario, la adición de carragenatos (κ -C e ι -C) ocasionó un espesamiento del puré fresco. En las muestras procesadas, la adición de 8 g kg⁻¹ ALM acrecentó la fuerza media de penetración en comparación con el valor obtenido en el control procesado. Este efecto se relaciona con el incremento de la resistencia de la estructura reticular de gel del producto, dado que en las concentraciones más elevadas de pectina ALM, se incrementa la cantidad de zonas de unión entre dos cadenas de pectina.

A su vez, las medidas derivadas de los ensayos de cizalla oscilatoria y estacionaria (viscosidad aparente), indican que la adición de ambas pectinas (ALM y HM) al puré de patata en concentraciones de 3 y 5 g kg⁻¹ produce espesamiento dando lugar a estructuras mucho más fuertes cuando dicho puré se congela y descongela, por lo que consecuentemente su adición al producto podría prevenir potencialmente el ablandamiento provocado por el procesado y mejorar la estabilidad del producto frente a la congelación y descongelación. Este hecho podría ser atribuido a que durante la congelación, las cadenas de pectina son forzadas a alinearse y asociarse por conversión del agua en cristales de hielo. Estas asociaciones perduran durante y tras la descongelación, causando un fortalecimiento de la estructura en comparación con la del producto elaborado sin la adición de crioprotectores. Para soluciones de goma xantana congeladas y descongeladas, si bien en ausencia de otros polímeros, Giannouli y Morris (2003) propusieron este mismo mecanismo. Ismail y Revathi (2006), observaron que la viscosidad de puré de chile (*Capsicum annum* cv. *kulai*) aumentaba significativamente con el incremento de la concentración de pectina. Se han obtenido conclusiones análogas para otros productos adicionados con hidrocoloides (Sidhu y col., 1997; Shahin y Ozdemir, 2004). Además de incrementar la viscosidad del puré de chile, la adición de pectina aumentó el contenido de sólidos solubles totales (TSS).

Asimismo, el contenido en sólidos solubles totales de los purés de patata frescos estudiados también aumentó con la concentración de pectina ALM. El procesado de los purés de patata adicionados con carragenatos (κ -C e ι -C), goma xantana (XG), proteína de lactosuero (WP) y caseinato sódico (SC), da lugar a contenidos TSS superiores en comparación con los correspondientes a los productos homólogos frescos; este incremento aumenta en las muestras procesadas con la proporción de biopolímero añadido. Esto se atribuye, por un lado, a que la congelación daña las células vegetales produciendo la ruptura de la estructura celular acompañada por una pérdida de fluidos, y de ahí, que se produzca un aumento del contenido TSS, y por otro, a que la descongelación en microondas disminuye los valores de sinéresis del puré de patata, lo que asimismo incrementa el contenido TSS en las muestras, confirmando resultados previos (Capítulo I).

Los resultados de los parámetros de cizalla estacionaria reflejan que las pectinas son los hidrocoloides que más claramente causan un efecto espesante en los purés de patata procesados, en comparación con sus homólogos frescos. Por lo tanto, tanto las propiedades reológicas en estado estacionario como los umbrales de fluencia, representando una situación de destrucción estructural en mayor o menor grado, parecen ser las propiedades reológicas más adecuadas para detectar efectos texturizantes en la reología de los purés de patata en respuesta tanto a la adición de pectinas como al procesado. Este hecho podría relacionarse con procesos de gelificación de ambas pectinas, que ocurre como consecuencia de la congelación. Ciertamente, la congelación reduce la actividad de agua del puré de patata, por lo que existe menos agua disponible para actuar como disolvente de la pectina y aumenta la tendencia a la formación de cristalizaciones locales, lo que favorece la gelificación de las pectinas HM y ALM.

No obstante, la adición de la concentración más baja de pectina ALM (1,5 g kg⁻¹) no aumenta significativamente las propiedades reológicas determinadas en régimen estacionario, ni en el producto fresco ni en el procesado, probablemente debido a que la cantidad de pectina presente es insuficiente para que se produzcan interacciones entre sus cadenas. Por el contrario, la adición de altas concentraciones de pectina HM produce un efecto perjudicial en el producto fresco, que podría ser debido al hecho de que a pH cercanos al neutro (5-6), como es el caso del puré de patata en estudio, la pectina HM es estable únicamente a temperatura ambiente. Según aumenta la temperatura o el pH, tiene lugar la β -eliminación de la pectina, que resulta en una escisión de la cadena y una pérdida muy rápida de viscosidad y propiedades

gelificantes. La pectina ALM sin embargo, muestra una mejor estabilidad en esas condiciones. Asimismo, tanto en las muestras frescas como en las procesadas, la adición de pectina HM no mejoró la consistencia ITPA del puré de patata, lo que parece reflejar la existencia de incompatibilidad entre la pectina HM y otros ingredientes del puré.

Tanto las pectinas de bajo metoxilo (LM) como las pectinas amidadas de bajo metoxilo (ALM), suelen formar geles en presencia de cationes divalentes (principalmente Ca^{2+}), en un intervalo amplio de valores de pH, con o sin azúcar (Axelos y Thibault, 1991), a través de asociaciones entre secuencias de grupos cargados pertenecientes a dos cadenas diferentes y de asociaciones no-iónicas bajo condiciones ácidas (a valores de pH inferiores a 3) en ausencia de cationes (Gilsenan y col., 2000). Por otro lado, la pectinas de alto metoxilo HM gelifican en medio ácido y en presencia de altas concentraciones de azúcar u otro tipo de solutos que reduzcan la actividad de agua (Morris, 1998). La capacidad de la pectina LM para la formación de un gel es una combinación de varios mecanismos, siendo la unión eficiente al Ca^{2+} un factor importante tanto a bajos como a altos valores de pH (Cardoso y col. 2003). Bajo condiciones ácidas, los entrecruzamientos engrosados por los puentes de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas, podrían de igual forma favorecer la formación del gel de la pectina LM (Gilsenan y col., 2000).

Dobies y col. (2004) estudiaron el proceso de gelificación de una solución acuosa de pectina de bajo metoxilo en presencia de cationes divalentes procedentes de cloruro de calcio, ratificando mediante propiedades reológicas la presencia de una estructura de red tridimensional; estos investigadores observaron que las características más próximas a una respuesta propia de un sólido eran más evidentes con concentraciones altas de Ca^{2+} . Sin embargo, las interacciones o incompatibilidades que se producen en los procesos reales de elaboración de alimentos son mucho más complejas, dado que comúnmente comprenden la adición de numerosos ingredientes. El puré de patata elaborado en este trabajo es un sistema múltiple que combina almidón nativo procedente de la patata, que contiene grupos fosfato cargados negativamente, iones Na^+ procedentes de la sal, agua, leche esterilizada, que aporta calcio y cuya proteína está desnaturalizada, y al mismo tiempo, el biopolímero añadido que en este caso es pectina ALM o HM. Por lo tanto, las propiedades de estas mezclas se ven afectadas por interacciones y mecanismos muy complejos. Las propiedades reológicas oscilatorias manifiestan un efecto no muy significativo en el comportamiento reológico y estructural de los purés, relacionado con la adición de la pectina ALM; este hecho

puede asociarse a que tanto el almidón de patata como la pectina ALM compiten por la sal añadida, el agua disponible y el calcio. El almidón podría atrapar una gran proporción de los iones, de modo que se necesitaría añadir al sistema más iones calcio o mayores niveles de pectina ALM para que la gelificación del hidrocoloide fuera detectada por las propiedades dinámicas medidas. La falta de efecto, así como el efecto negativo detectado en el puré de patata en respuesta a la adición de pectina ALM en baja concentración y de pectina HM en alta concentración respectivamente, significaría que no existe interacción entre el almidón de patata y las pectinas, sino que cada polisacárido gelificante forma sus propias zonas de unión sin que exista interacción entre las cadenas de cada polisacárido. Es probable que en el puré de patata que contiene almidón, cuando la proporción de pectina HM aumenta, los cationes añadidos con la leche paulatinamente sean insuficientes para promover zonas de unión en la pectina HM, disminuyendo su número por un efecto competitivo entre polímeros por los cationes y el disolvente.

Igualmente, las pectinas HM manifiestan baja compatibilidad cuando se adicionan a geles de surimi (Barrera y col., 2002; Uresti y col., 2003). Por otro lado, la pectina ALM utilizada en este estudio tiene un DM/DE = 27% y un DA = 20%. Racape y col. (1989) mostraron que las pectinas ALM necesitan menos calcio para la formación del gel, y también son menos vulnerables a las precipitaciones a altas concentraciones de Ca^{2+} . Sin embargo, otros autores han señalado que la amidación tiene muy poca influencia en la sensibilidad al Ca^{2+} aunque favorece notablemente la gelificación en medio ácido (Lootens y col. 2003).

Otra de las propiedades importantes de las moléculas de estos hidrocoloides es su capacidad para influir en el comportamiento del agua (Dobies y col., 2004). La capacidad de retención de agua está inversamente asociada con el grado de sinéresis, cuya disminución siempre es deseable (Downey, 2002). La adición de pectina ALM estuvo asociada con una reducción significativa de la sinéresis de los productos, siendo menor cuanto más elevada fue la concentración de pectina ALM adicionada. Esto se explica simplemente en términos de la capacidad de la pectina ALM para ligar, inmovilizar e interaccionar con el agua libre en una estructura de gel. De este modo, la reducción superior del grado de sinéresis observada tras la congelación podría explicar, al menos parcialmente, el espesamiento producido por la adición de la pectina ALM en las muestras procesadas, y detectado en este estudio a través de las propiedades obtenidas por ensayos de cizalla estacionaria. Igualmente, Downey (2002) mostró que la

pectina reduce significativamente el grado de sinéresis en purés de zanahoria y nabo, tanto frescos como congelados y descongelados. Sin embargo, en los purés de patata tanto frescos como procesados, la adición de pectina de alto metoxilo HM incrementa significativamente el grado de sinéresis en comparación con los controles sin hidrocoloide añadido; este resultado sugiere un bajo nivel de interacciones carbohidrato-agua en los purés de patata elaborados con pectina HM.

El aumento de la pérdida de agua resultante de la adición de dicha pectina podría ser debido al desplazamiento del agua de los espacios entre cadenas en la matriz de almidón, como consecuencia de la ocupación de estos espacios por el hidrocoloide (Liehr y Kuliche, 1996). De esta forma, los efectos de incompatibilidad que se observan en los sistemas compuestos por puré de patata y pectina HM en alta concentración, podrían relacionarse con el impedimento que ocasiona la pérdida de agua en la formación de la estructura de red tridimensional característica del gel. Asimismo, el hecho de que los panelistas detectaran mayor contenido de humedad (antes y en el momento de introducir la muestra en la boca) con el incremento de la concentración de la pectina HM en las muestras congeladas/descongeladas, confirma que este ingrediente no presenta capacidad para inmovilizar el agua, al menos cuando se añade al puré de patata estudiado.

No obstante, la contradicción observada en el efecto que ambas pectinas producen en la capacidad de retención de agua de los purés, sugiere que son necesarios más estudios para esclarecer como ambas pectinas, conforme a las medidas obtenidas por ensayos de cizalla estacionaria, ejercen el mismo efecto en la resistencia estructural del puré de patata procesado cuando, sin embargo, en las muestras con pectina HM añadida se debería esperar una disminución en el grado de conversión de agua a hielo y por lo tanto, razonables diferencias en los fenómenos de cristalización que se detectasen tras la congelación.

Los panelistas distinguieron significativamente el control congelado y descongelado sin pectinas añadidas del resto de las muestras en lo que se refiere a la consistencia, adhesividad y fibrosidad derivadas del análisis sensorial descriptivo cuantitativo. Dicho control, recibió la puntuación mayor en los atributos de textura mencionados, mientras que las muestras con la mayor concentración de pectina recibieron la menor puntuación en lo que se refiere a consistencia y adhesividad, y produjeron una sensación más suave en la boca, indicando que los panelistas no detectaron el efecto espesante de los purés de patata adicionados con las mayores

concentraciones de pectinas. Estas muestras además obtuvieron mayor puntuación en cremosidad que el control congelado/descongelado observándose que el aumento de la viscosidad coincidió con un aumento en las puntuaciones del panel para la cremosidad; este parámetro está relacionado con una sensación agradable al ingerir un alimento y asociado a indicadores de intensidad y a una alta calidad de los productos alimenticios (Akhtar y col., 2005). Sin embargo, en los purés elaborados con goma xantana (XG), la cremosidad máxima se otorgó a las muestras procesadas con las concentraciones inferiores de este ingrediente (0,5 y 1,5 g kg⁻¹).

La viscosidad aparente estimada a velocidad de cizalla de 50 s⁻¹ (designada por $\eta_{app,50}$) podría ser un factor predominante que influye en la percepción de la cremosidad en el puré de patata adicionado con pectinas y con XG, aunque en este último caso, principalmente en concentraciones bajas. Del mismo modo, Akhtar y col. (2005) observaron que la concentración de hidrocoloide requerida para alcanzar una determinada viscosidad es claramente dependiente del tipo de biopolímero, siendo necesaria una concentración mucho más baja de goma xantana que de pectina (0,1 y 0,8 wt%, respectivamente) para alcanzar el mismo nivel de viscosidad a una velocidad de cizalla de 50 s⁻¹. Posteriormente, estos mismos autores (Akhtar y col., 2006) mostraron que con el fin de alcanzar valores similares de viscosidad aparente (a 50 s⁻¹) para dos agentes espesantes con diferente comportamiento reológico, maltodextrina y goma xantana, se requieren concentraciones del primero cerca de dos ordenes de magnitud superior que para el segundo. Esta velocidad de cizalla concreta se ha elegido asimismo para determinar la viscosidad aparente en este estudio, debido a que muchos autores (Sharma y Sherman, 1973; Wood, 1974; Stanley y Taylor, 1993) la han considerado como representativa de la velocidad de cizalla percibida en la boca en alimentos de baja viscosidad. Mela y col. (1994) mostraron que la viscosidad influye fuertemente en la percepción de la cremosidad de una emulsión.

Es interesante observar que las puntuaciones de aceptabilidad global correspondientes a la muestra con la mayor concentración (8 g kg⁻¹) de pectina ALM y el control fresco no difieren significativamente, indicando que los panelistas no detectaron tampoco el oscurecimiento de las muestras con pectina ALM añadida, y encontraron la textura y el sabor de estos purés similar a los del control fresco. Por otro lado, los panelistas puntuaron las muestras elaboradas con 0,5 y 1,5 g kg⁻¹ de XG significativamente más aceptables que el control fresco, destacando la cremosidad de las

mismas y su potencial para mejorar la calidad sensorial (textura, color y sabor) del puré de patata sometido a los procesos de congelación y descongelación.

Respecto a los purés de patata con kappa-carragenato añadido, estos mostraron los valores mayores de la consistencia ITPA, parámetro que aumentó significativamente con la adición de 5 y 8 g kg⁻¹, es decir, el κ -C tuvo un efecto espesante en el puré de patata. Este hecho es confirmado por los resultados obtenidos del ensayo de penetración cónica, que muestran igualmente como la adición de 3, 5 y 8 g kg⁻¹ de ambos carragenatos al puré de patata fresco, aumentó significativamente la fuerza media de penetración, como hemos citado anteriormente. En las muestras de puré de patata procesadas y adicionadas con iota-carragenato, se observaron valores de fuerza media derivada del ensayo de penetración cónica más elevados que en los purés adicionados con el resto de biopolímeros. Los resultados obtenidos para las propiedades reológicas de cizalla estacionaria, demuestran que en los intervalos de concentración examinados, y con respecto a la textura de las muestras frescas, se produce una estabilización de la misma en las muestras congeladas y descongeladas que se adicionan con ambos carragenatos (κ -C e ι -C) y con XG; este resultado sugiere su aplicación en circunstancias en las que no se desee que se produzcan modificaciones en la textura de los purés de patata procesados en comparación con los homólogos frescos.

Se ha subrayado que la adición de almidón acelera la gelificación del κ -C, lo que es potencialmente atribuible a los efectos de acoplamiento entre el hidrocoloide y las moléculas de almidón soluble, mientras que la gelificación del ι -C se retarda por la adición de gránulos de almidón rígidos y se acelera cuando se añaden gránulos de almidón solubles (Lai y col., 1999; Faria-Tischer y col., 2006). Tecante y Doublier (1999) observaron que la elasticidad depende fuertemente de la concentración de κ -C en mezclas con amilosa. Por lo tanto, una explicación posible para justificar el efecto positivo que la adición de los carragenatos produce en las propiedades reológicas y texturales del puré de patata, podría hallarse sencillamente en la presencia de almidón de patata en el sistema, el cual daría lugar a un efecto sinérgico decisivo y contribuiría a mejorar la unión intermolecular. En mezclas binarias de polisacáridos, las interacciones sinérgicas se consideran a menudo sinónimo de unión intermolecular entre ambos polisacáridos (Cairns y col., 1987), mientras que dos biopolímeros incompatibles también pueden exhibir sinergia por concentración mutua en un sistema de fases individuales a través de efectos de volumen excluido (Tolstoguzov, 1995; Zasytkin y col., 1997). Los resultados obtenidos sugieren la existencia de interacciones entre la

amilosa y el carragenato adicionado en concentraciones de 1,5 a 8 g kg⁻¹. Alloncle y col. (1989) caracterizaron sistemas de almidón-hidrocoloides no amiláceos como suspensiones de gránulos de almidón hinchados en una disolución del hidrocoloide y amilosa disuelta. En tales disoluciones, la incompatibilidad termodinámica de los componentes puede ser un factor determinante en su caracterización (Alloncle y Doublier, 1991; Kulicke y col., 1996; Tolstoguzov, 2003). Entre los efectos considerados como esenciales para controlar la formación y las propiedades de dichos geles binarios, son decisivos el peso molecular de los biopolímeros componentes, su polidispersidad y el nivel de amilosa del almidón. A su vez, el peso molecular y la polidispersidad influyen en la compatibilidad termodinámica de los polisacáridos componentes que interaccionan, y en la actividad de agua. Esta última, se considera esencial en las interacciones mutuas de dextranos y sacáridos de bajo peso molecular en disoluciones acuosas (Mazurkiewicz y col., 2006). Al mismo tiempo, Baeza y col. (2002) han indicado la existencia de un sinergismo superior en sistemas κ -C-proteína de soja desnaturalizada, que se relaciona con la incompatibilidad superior consecuencia de la desnaturalización térmica de la proteína. Igualmente, se han contemplado efectos sinérgicos fuertes en geles de κ -C en concentración 5 g l⁻¹ y proteínas de lactosuero desnaturalizadas térmicamente (Mleko y col., 1997). Por lo tanto, el incremento de la resistencia estructural observado en las muestras con κ -C añadido, podría asimismo atribuirse a las interacciones entre los polisacáridos aniónicos sulfatados y la proteína de leche desnaturalizada, todos ellos presentes en el puré de patata.

El hecho de que la desnaturalización de la proteína mejore el efecto sinérgico del comportamiento gelificante de los kappa-carragenatos podría estar relacionado no solo con el aumento de la incompatibilidad termodinámica entre los dos biopolímeros debido a un efecto de volumen excluido, sino también con un aumento en la formación de un complejo electrostático debido a que llegan a quedar expuestos más grupos cargados en la superficie de los biopolímeros. A valores bajos de pH, los polisacáridos sulfatados y las proteínas parecen ser totalmente compatibles. Cuando el pH aumenta por encima del punto isoeléctrico de la proteína, la carga neta de la proteína se vuelve negativa. Como resultado de ello, aumentan las fuerzas repulsivas electrostáticas entre las moléculas de proteína y los polisacáridos sulfatados, provocando un efecto de exclusión de volumen. Esto conduce a una concentración mutua de ambos biopolímeros en microfases separadas comportándose cada uno como si estuviera en una disolución mixta más concentrada (Tolstoguzov, 1985, 1991, 1995), favoreciendo por tanto la gelificación del

hidrocoloide (Baeza y col., 2002). Los efectos de volumen excluido surgen de la naturaleza no penetrable de las moléculas y reflejan competencia entre las macromoléculas por el espacio del sistema. La necesidad de que las macromoléculas y sus segmentos no ocupen el mismo volumen, da lugar a pequeñas interacciones repulsivas entre ellas (Tolstoguzov, 1999).

Otros autores también observaron en sistemas κ -C-proteína, efectos sinérgicos entre los dos biopolímeros en las propiedades gelificantes a un pH por encima del punto isoeléctrico de la proteína (Kampf y Nussinovitch, 1997; Neiser y col., 2000; Ould Eleya y Turgeon, 2000; Schorsch y col., 2000). Para biopolímeros incompatibles en disoluciones mixtas, la velocidad de gelificación es mayor y la concentración crítica para la gelificación es menor que aquellas para cada hidrocoloide añadido individualmente (Tolstoguzov, 1995; Baeza y col., 2002). El puré de patata en estudio se preparó a pH neutro, el cual está por encima del punto isoeléctrico de la proteína láctea. Bajo estas condiciones experimentales se favorece la incompatibilidad termodinámica. En condiciones de incompatibilidad termodinámica, Grinberg y Tolstoguzov (1997) observaron la formación de complejos solubles proteína-polisacáridos sulfatados a valores de pH superiores al punto isoeléctrico de la proteína, lo que fue atribuido a la formación de pares iónicos entre los grupos sulfatados del polisacárido y los grupos amino de la proteína.

Sin embargo, en todas las muestras con ι -C, los valores de la $\tan \delta$, fueron significativamente superiores a aquellos correspondientes a los controles, indicando que la adición de ι -C aumenta la contribución de la componente viscosa, reduciendo la rigidez del gel. Este resultado probablemente se deba también a la presencia de almidón de patata en el sistema, cuya amilopectina contiene un porcentaje relativamente alto de cadenas largas ramificadas (con un grado de polimerización 13-24). La presencia de ι -C en soluciones de almidón de maíz común, de almidón de alto contenido en amilosa y de almidón de maíz ceroso hace que los geles termoreversibles se vuelvan más blandos, sugiriendo que el porcentaje de ramificaciones procedentes de la amilopectina puede influir en la interacción o solubilización del almidón de patata y el iota-carragenato (Faria-Tischer y col., 2006). En función de ciertas características estructurales de los almidones, tales como la proporción de amilosa/amilopectina, el carragenato interactúa mejor con almidones de estructura más lineal originando más cadenas expandidas, que ocupan un mayor volumen hidrodinámico.

Por otro lado, la adición de ι -C dio lugar a la obtención de valores de los parámetros estacionarios, $\eta_{app,50}$, σ_{0C} y σ_{0BM} significativamente más altos que los obtenidos en los productos elaborados con κ -C (Capítulo III.2), lo que puede atribuirse a la presencia de calcio que mejora la capacidad de gelificación del hidrocoloide ι -C. Ha sido mencionado que mientras que la presencia de calcio mejora la gelificación del ι -C, el potasio optimiza la del κ -C (DeFreitas y col., 1997; Montero y Pérez-Mateos, 2002). Las diferencias encontradas en las propiedades viscoelásticas y parámetros de textura de los purés de patata adicionados con κ -C y ι -C reflejan posibles diferencias en las estructuras de ambos carragenatos. Los iota-carragenatos consisten en una doble hélice con pequeñas agregaciones o sin ellas, lo cual da lugar a geles blandos y flexibles (Faria-Tischer y col., 2006). Por el contrario, los kappa-carragenatos consisten en hélices agregadas, cuyas moléculas no gelifican sin agregación, siendo el gel de κ -C relativamente duro y quebradizo (Stanley, 1990). En muchas formulaciones de alimentos, el almidón y los hidrocoloides se utilizan junto con otros ingredientes, por ejemplo, sal, como en el caso del puré de patata de este estudio. Se ha señalado que la adición de sal ejerce una considerable influencia en la gelificación de los carragenatos (DeFreitas y col., 1997). Por lo tanto, además de sus diferentes estructuras, la diferencia en el efecto causado por ambos carragenatos en las propiedades viscoelásticas del puré de patata, podría asimismo ser debida a la presencia de sal en el sistema. Montero y Pérez-Mateos (2002) encontraron que la sal (NaCl) modifica la fuerza de rotura de geles elaborados con ι -C, así como la componente b^* del color de los geles manufacturados con κ -C.

Los iota-carragenatos no tienen sitios específicos de unión de iones monovalentes y los enlaces, por lo tanto, surgen sólo de interacciones electrostáticas (Picullel, 1991). Sin embargo, en el caso de los kappa-carragenatos, los iones alcalinos se unen a la hélice del hidrocoloide de modo que neutralizan parcialmente los grupos sulfato. Esto causa la agregación de las dobles hélices, incrementando la rigidez del gel, como se ha observado en el caso del puré de patata. Asimismo, Shand y col. (1994) observaron que los efectos más patentes del κ -C en la textura de rollitos de carne estructurada ocurren en presencia de concentraciones de sal de alrededor de un 1%. Los resultados de las medidas oscilatorias, indican que la adición de κ -C, al puré de patata en concentraciones de 3 a 8 g kg⁻¹, al igual que ocurre con las pectinas ALM y HM, puede prevenir potencialmente el ablandamiento causado por los procesos de congelación y descongelación, mejorando de esta forma la estabilidad del puré de patata

frente al procesado. Liehr y Kulicke, (1996) estudiaron el efecto de varios hidrocoloides (goma de tara, iota-carragenato y goma de semilla de algarrobo) en la estabilidad a la congelación-descongelación de almidón de patata, obteniendo la máxima estabilidad con mezclas del 5% de geles de almidón con 10% de iota-carragenato (o goma de semilla de algarrobo). Se sugirió que estos hidrocoloides estabilizan los geles de almidón por una combinación de exclusión y acoplamiento de red.

Como hemos comentado en la Introducción, los carragenatos se utilizan como aditivos, comúnmente combinados con otros almidones, tales como almidón originario de maíz, y en postres lácteos gelificados (Faria-Tischer y col., 2006). Los kappa e iota-carragenatos son considerados como los hidrocoloides más adecuados para su uso en productos lácteos comerciales debido a su capacidad para combinarse en dobles hélices e interaccionar con la caseína formando estructuras reticulares (Tárrega y col., 2006). Sin embargo, en el puré de patata presentado, a priori no es viable esperar la formación de una red carragenato-caseína, puesto que la proteína de la leche con la que se elabora el puré de patata está desnaturalizada, y por lo tanto, este tipo de interacciones no pueden asociarse con el apreciable aumento de resistencia estructural producida por la adición de cualquiera de los dos carragenatos adicionados al producto.

No obstante, y como igualmente se ha observado para la pectina amidada de bajo metoxilo y la goma xantana, la adición de ambos carragenatos estuvo asociada con una disminución significativa del grado de sinéresis mejorando la capacidad de retención de agua del puré de patata, tanto fresco como congelado y descongelado en comparación con la de los controles elaborados sin biopolímeros añadidos. Downey (2002), observó que tanto la XG como la goma guar reducen significativamente la sinéresis en purés de patata procesados, si bien la goma xantana es más efectiva a este respecto. Concretamente, la adición de ι -C y XG al puré de patata en estudio disminuye el exudado más que cualquiera de los otros crioprotectores. Por lo tanto, una explicación posible relacionada con el aumento de la consistencia, de los parámetros estacionarios y la resistencia estructural producida por la adición de ambos carragenatos, podría hallarse en una combinación de estos dos factores, es decir, por un lado la capacidad de uno y otro carragenato para ligar e inmovilizar el agua y, por otro, su habilidad para combinarse en dobles hélices.

La adición de κ -C en concentración de 5 g kg⁻¹ triplicó la fuerza necesaria para el primer retorno del émbolo de compresión en los purés de patata procesados, en comparación con el producto sin biopolímeros añadidos, mientras que la adición de 5 y

8 g kg⁻¹ de ι-C la duplicó. Sin embargo, los valores de la adhesividad en estas muestras procesadas con más de 3 g kg⁻¹ de carragenatos deben ser interpretados con precaución; estas muestras eran visiblemente muy pegajosas lo que impedía una separación bien definida en el contacto del émbolo y el puré de patata, y de este modo, la interpretación física de la adhesividad se ve afectada, y posiblemente, también la de la elasticidad y la cohesividad (Pons y Fiszman, 1996). En las muestras congeladas y descongeladas elaboradas con ambos carragenatos, la elasticidad disminuye con el aumento de la concentración, si bien los valores inferiores de elasticidad corresponden a las muestras adicionadas con carragenatos en concentración de 5 g kg⁻¹; la adhesividad superior observada en estas muestras, está asimismo asociada con su menor elasticidad, como consecuencia de la pegajosidad elevada de estas muestras, lo que afecta el significado físico de estas propiedades, tal y como están definidas por el software desarrollado para este método ITPA (Álvarez y col., 2002).

Estos resultados coinciden con las puntuaciones máximas de pegajosidad y adhesividad que los panelistas asignaron a las muestras procesadas elaboradas con cualquiera de los dos tipos de carragenatos añadidos, especialmente con ι-C. Se ha observado una correlación alta entre el parámetro $\eta_{app,50}$ y las puntuaciones otorgadas a la consistencia, adhesividad y cremosidad de las muestras; este resultado sugiere, al igual que en el caso de las pectinas y la XG, que la viscosidad aparente estimada a esta velocidad de cizalla, podría ser un factor que influye en la percepción de estos atributos de textura en los purés de patata elaborados con carragenatos añadidos. Los panelistas otorgaron puntuaciones elevadas para la cremosidad de las muestras frescas elaboradas con ambos carragenatos, aunque el excesivo espesamiento que causa su adición al puré de patata, fue considerado como no deseable desde un punto de vista sensorial.

La adición de XG a las muestras frescas y congeladas/descongeladas reduce ambos módulos viscoelásticos, y aumenta significativamente la tangente de pérdidas, es decir causa un ablandamiento del puré de patata. Asimismo, Downey (2002) observó que entre varios hidrocoloides añadidos a puré de patata congelado y descongelado, la XG producía la reducción mayor en la máxima resistencia a la penetración. Recientemente, Chaisawang y Supphantharika (2006) investigaron los efectos que la goma guar (goma no iónica) y la goma xantana (goma polianiónica) producen en las propiedades reológicas de almidón nativo de tapioca (almidón no iónico) y almidón aniónico de tapioca. La adición de XG dio lugar a una significativa reducción de las distintas viscosidades del almidón aniónico. Este hecho se atribuyó a la posible

existencia de fuerzas de repulsión entre los grupos fosfato cargados negativamente de los gránulos de almidón aniónico de tapioca, y las cargas negativas de las moléculas de XG.

Esta hipótesis fue demostrada con más detalle por Shi y BeMiller (2002), quienes concluyeron que el retardo en la destrucción del gránulo y en la lixiviación de la amilosa, parecía ser la causa de la reducción de la viscosidad máxima al calentar almidones cargados negativamente en disoluciones de gomas aniónicas. El análisis por microscopía electrónica de barrido evidenció que en mezclas de almidón aniónico y XG, ésta última no envuelve los gránulos de almidón, si no que se pliega sobre si misma en la matriz del gel (Chaisawang y Supphantharika, 2006). Sin embargo, la adición de XG al almidón aniónico dio lugar a una disminución en los valores de la $\tan \delta$ de las pastas de almidón, las cuales exhibieron un comportamiento aparentemente más sólido que los controles. El estudio reológico permitió deducir que las pastas almidón-gomas presentaban un comportamiento más sólido que las pastas exclusivamente de almidón, indicando que las gomas pueden reforzar la estructura reticular tridimensional de las pastas. Esto puede ser atribuido a un aumento de la viscoelasticidad de la fase continua de los sistemas compuestos almidón-goma debido a las propiedades espesantes de la goma xantana, tal como es descrito por Alloncle y Doublier (1991).

Los purés presentados en este estudio son sistemas que contienen almidón de patata, por lo que se podría esperar que el comportamiento reológico del puré de patata adicionado con XG fuera similar a aquél encontrado por Chaisawang y Supphantharika (2006) en mezclas de XG y almidón aniónico de tapioca. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de las propiedades reológicas oscilatorias no coinciden con los de otros estudios realizados sobre diferentes pastas de almidón. Probablemente, al igual que ocurrió en el caso de ambos carragenatos, la presencia de sal en el puré de patata influye asimismo en el comportamiento reológico de la mezcla almidón de patata-goma xantana. Sudhakar y col. (1995) estudiaron el efecto del cloruro sódico en mezclas de almidón de maíz y XG. Se ha establecido que las sales regulan la capacidad de hinchamiento de los almidones, aunque no se conocen con exactitud cuáles son sus efectos en presencia de otros hidrocoloides.

Asimismo, se ha afirmado que la adición de sales a una disolución de XG reduce la viscosidad, debido al cambio brusco de una conformación de ovillo al azar a una ordenada rígida (Norton y col., 1984), mientras que la adición de sal al almidón aumenta la viscosidad de la pasta fría. Sin embargo, otros autores observaron que la

adición de iones Na^+ o Ca^{2+} aumentó ligeramente la rigidez y resistencia del gel de XG (Ma y Barbosa-Canovas, 1997). En presencia de la sal, el sinergismo entre el almidón y la goma xantana es menos efectivo en incrementar la viscosidad de la pasta fría, probablemente debido al mencionado cambio conformacional que sufre la XG (Sudhakar y col., 1995). Lai y col. (1999) expusieron que existe una incompatibilidad termodinámica entre el almidón y otros polisacáridos como la XG, consecuencia de que los efectos de exclusión de los gránulos de almidón gelatinizados aumentan la concentración de los otros polisacáridos en la fase continua.

La modificación de las propiedades reológicas dinámicas en los sistemas compuestos almidón-goma, podría ser atribuido a procesos de separación de fase como resultado de un fenómeno de incompatibilidad entre los distintos polisacáridos, lo cual puede explicar la aptitud de la XG para aumentar la velocidad de gelificación (Alloncle y Doublier, 1991; Kim y Yoo, 2006). La incompatibilidad es típica de los biopolímeros debido al gran tamaño de las macromoléculas y a la muy baja entropía que acompaña la mezcla de los biopolímeros. Por lo tanto, aún cuando los correspondientes azúcares monómeros son cosolubles en medio acuoso en todas las proporciones, los polisacáridos formados por estos azúcares son generalmente incompatibles cuando sus cadenas poliméricas difieren en estructura y/o composición. (Tolstoguzov, 2001)

Sin embargo, como se ha observado para ambos carragenatos y como reflejan los resultados de los ensayos de cizalla estacionaria, en los sistemas puré de patata-XG, también parece que se produce un efecto sinérgico entre el almidón de patata y la XG cargada negativamente, lo que da lugar a una mejora del carácter sólido y a un refuerzo de la estructura reticular tridimensional del producto. Esto puede ser debido a asociaciones de segmentos de cadena ordenada, al igual que ocurre en mezclas de almidón de maíz-XG (Kim y Yoo, 2006), tal como indicaron Doublier y Cuvelier (1996). Desde los resultados obtenidos por ensayos de cizalla estacionaria, parece posible afirmar que la adición de XG a las muestras de puré de patata, tanto frescas como procesadas, aumentó significativamente la resistencia estructural del producto, es decir, tuvo un efecto espesante en el puré de patata. Este hecho se justifica por la existencia de fuerzas de repulsión entre los grupos fosfato cargados negativamente de los gránulos de almidón de patata y las cargas negativas presentes en las moléculas de XG. Este resultado, al igual que ocurrió en el estudio del efecto del escaldado en la calidad de los purés de patata (Capítulo II.2), se contradice con el alcanzado a partir de las propiedades obtenidas por ensayos de cizalla dinámica y de la consistencia obtenida

en el perfil de textura instrumental, la cual se redujo significativamente con la adición al producto fresco de 1,5 y 2,5 g kg⁻¹ de XG, debilitando aparentemente la estructura de gel del puré de patata. Como ya se ha explicado en el punto 5.2 de esta discusión, mientras que las primeras muestran una situación de destrucción estructural en menor o mayor grado, las propiedades dinámicas reflejan la estructura del sistema sin ninguna perturbación significativa, con lo que dicha comparación permite observar que el efecto que la concentración de XG y el procesado ejercen sobre la estructura del puré de patata, difiere bajo condiciones de destrucción estructural y reposo.

De acuerdo a Faulks y Griffiths (1983), los principales factores que controlan la textura del puré de patata son el contenido de sólidos y la cantidad de almidón libre. Dentro de cada célula, el almidón permanece encapsulado por la pared celular, la reología del puré de patata y la elasticidad, la plasticidad y la fricción de las células de patata se ven afectadas tanto por la capacidad del almidón gelatinizado para hinchar las células, como por la lixiviación de almidón desde las células (Shomer y col., 1993; Shomer, 1995). La textura de suspensiones celulares se ve afectada por factores tales como fricción intercelular, densidad, elasticidad de la pared celular, propiedades de superficie, solutos intracelulares, coagulación de proteínas y gelatinización del almidón (Pitt, 1992). Probablemente cada grupo de propiedades están midiendo factores distintos; las propiedades en estado estacionario reflejarían los procesos relacionados con la adhesión celular y por tanto, con la gelificación del almidón al encontrarse los gránulos de almidón hinchados y consecuentemente más tensionados, y las propiedades oscilatorias junto con la consistencia podrían reflejar la menor fricción celular existente, y de ahí la diferencia de los resultados obtenidos a partir de los diferentes ensayos.

En lo que respecta a las proteínas lácteas ensayadas, cuando la proteína de lactosuero (WP) y el caseinato sódico (SC) se añadieron en las concentraciones más bajas [(1,5 y 5 g kg⁻¹) y (2,5 y 5 g kg⁻¹), respectivamente], se incrementó la elasticidad y la viscosidad dinámicas del puré de patata fresco, es decir se produjo un espesamiento, evidenciando la posible existencia de efectos sinérgicos y entrecruzamientos intermoleculares entre el almidón de patata y las proteínas de la leche, lo que daría lugar una matriz más integral (Comfort y Howell, 2002). La principal causa de estos efectos sinérgicos parece ser de nuevo la incompatibilidad termodinámica existente entre los diferentes biopolímeros de la solución. Dependiendo de las condiciones acuosas ambientales y de la distribución de diferentes clases de grupos (cargados, hidrofóbicos, puentes de hidrogeno, etc.), la interacción global proteína-polisacárido podría ser neta

atractiva o neta repulsiva (Dickinson, 1998). En este trabajo, el pH del puré de patata estudiado era de 6,3, el cual está por encima del punto isoelectrico de las dos proteínas utilizadas (pH 5,2 para WP y pH 4,6 para SC) (Chen y col. 1999).

Estas condiciones experimentales favorecen la incompatibilidad termodinámica, y la concentración es probablemente el principal factor que explica los mayores valores de G' y G'' en los sistemas con WP añadida. Sin embargo, el incremento en la concentración de ambas proteínas produce un producto más blando tanto fresco como procesado, en el cual la fuerza de gel disminuye en proporción directa a la concentración de WP. La reducción de las propiedades reológicas oscilatorias asociada a las mayores concentraciones de WP ($>5 \text{ g kg}^{-1}$) y SC ($>7,5 \text{ g kg}^{-1}$) es probablemente debida a fenómenos de separación de fases o a que las proteínas a esas concentraciones tan elevadas no están completamente solubilizadas y, por lo tanto, no participan en la formación de la matriz. La $\tan \delta$ mostró que el puré de patata con la menor concentración de SC, tanto fresco como procesado presentaba la mayor componente viscosa. Otros autores también han encontrado que la adición de SC al puré de patata congelado reduce los valores de resistencia máxima a la penetración (Downey, 2002). A su vez, se observó un efecto perjudicial en el puré de patata procesado con la adición de 10 g kg^{-1} de SC al debilitar significativamente la consistencia del producto, lo cual, posiblemente también sea debido a la separación de fases. Analizando la máxima resistencia a la penetración en purés de patata congelados/descongelados incorporando varias cantidades de goma guar, pectina y concentrado proteico del lactosuero (WP), Downey (2003) encontró una correlación inversa significativa entre el parámetro mecánico y el contenido de WP.

Dependiendo de las condiciones de procesado, las estructuras de gel de proteínas de lactosuero varían desde redes de partículas altamente interconectadas hasta esferas de microgel que fluyen libremente, claramente distintas del gel constituido por hebras delgadas observado en ausencia del hidrocoloide aniónico (Syrbe, 1997). Estudios básicos en el comportamiento de mezcla de soluciones de SC con varios polisacáridos aniónicos y no aniónicos muestran que la incompatibilidad es de hecho muy pronunciada en estos sistemas (Syrbe y col., 1995, 1998). Se sabe que las proteínas y los polisacáridos exhiben limitada compatibilidad termodinámica de mezcla y experimentan separación de fase en solución a altas concentraciones (Bourriot y col., 1999b; Tolstogusov, 1991, 2000). El término “incompatibilidad” o “compatibilidad termodinámica limitada” se refiere a la cosolubilidad limitada manifestada por

macromoléculas diferentes (Gringber y Tolstoguzov, 1997; Polyakov y col., 1997; Tolstoguzov, 1997). Debido a que la entropía de mezcla de los polímeros es varios órdenes de magnitud menor que la correspondiente a los monómeros, existe siempre una marcada tendencia hacia la separación de fases en estos sistemas (Tolstoguzov, 2000).

A su vez, el diferente comportamiento observado con las dos proteínas estaría relacionado con su capacidad de retención de agua, propiedad que no presenta la proteína WP. No está claro como la proteína WP ejerce los efectos presentados en este estudio, aunque cabría la posibilidad de que el aumento en la sinéresis se produjera por agregación molecular a través de puentes de hidrógeno (Downey, 2003). Tal mecanismo ha sido propuesto para explicar el efecto del α -C y de la goma de algarrobo en la estabilidad a la congelación/descongelación de almidón de patata cocido (Liehr y Kuliche, 1996). Como en el caso de la pectina HM, el aumento del grado de sinéresis provocado por la adición de WP, podría ser debido al desplazamiento del agua de los espacios existentes entre las cadenas de la matriz de almidón como consecuencia de la ocupación de esos espacios por la proteína. Por el contrario, el aumento de la concentración de SC, produce una reducción significativa del grado de sinéresis, tanto en los productos frescos como congelados, destacando la capacidad de absorción de agua de este ingrediente.

Los valores de consistencia ITPA fueron mucho más elevados en todas las muestras procesadas que en las frescas, excepto en el puré de patata con $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ de XG y con $2,5 \text{ g kg}^{-1}$ de SC. Este resultado sugiere, que en todos los casos, los procesos de congelación y descongelación refuerzan la estructura de gel de los productos con crioprotectores añadidos en comparación con sus correspondientes frescos. Este resultado no coincide con el obtenido para puré de patata elaborado sin crioprotectores (Capítulo I.4), donde se encontró que todos los parámetros ITPA excepto la cohesividad fueron inferiores en las muestras procesadas que en las frescas, sugiriendo que la estructura del producto se debilitó como consecuencia de los procesos de congelación y descongelación. Como hemos discutido anteriormente en el punto 5.2.3, el aumento del tiempo de conservación al estado congelado conduce a un puré de patata natural de textura más firme. En este estudio, el puré de patata congelado se conservó durante al menos un mes antes de su descongelación, por lo que el valor más elevado de consistencia ITPA correspondiente al control procesado (comparado el control fresco),

podría ser igualmente atribuido al efecto espesante al que da lugar una prolongada conservación al estado congelado.

Los resultados del **análisis sensorial** muestran como en general los purés de patata elaborados con proteínas lácteas no son aceptados sensorialmente por los panelistas, como se pone de manifiesto al observar las menores y mayores puntuaciones otorgadas a los atributos considerados “positivos” y “negativos” respectivamente. Así, se observa como tanto en puré fresco como congelado/descongelado, la fibrosidad aumentó y la consistencia y cremosidad disminuyeron con el aumento de la concentración de WP. También la cremosidad disminuyó con el procesado en las muestras con SC añadido, y la mayoría de los panelistas concedieron la máxima puntuación de adhesividad a estas muestras, hecho que se atribuye a la pegajosidad percibida. Recientemente, varios autores han estudiado la separación de fases en proteína de leche (caseína coloidal) y mezclas de polisacáridos (Bourriot y col., 1999a; Schorsch y col., 1999a; Schorsch y col., 1999b; de Bont y col., 2002).

Se ha estudiado la evolución del tiempo de separación de fase en mezclas de amilopectina-proteína de leche a pH 6,3 por microscopía láser confocal de barrido, poniendo de manifiesto la formación de estructuras agregadas por partículas de proteína (de Bont y col., 2004). Esto podría explicar las máximas puntuaciones de fibrosidad otorgadas a las muestras con ambas proteínas lácteas añadidas, y el aumento significativo de la granulosidad observada con la adición de WP, que probablemente son consecuencia de la separación de fases que da lugar a estructuras fibrosas y a una granulosidad que es perceptible a simple vista. Estas estructuras también podrían ser consecuencia de la temperatura de preparación. Dicha temperatura es crítica para soluciones de almidón, y determina en gran medida la estructura y textura de los geles, ya que tiene lugar una amplia difusión de macromoléculas de almidón, las cuales se asocian rápidamente, dando lugar a las estructuras de tipo fibroso comentadas, especialmente cuando se conservan a bajas temperaturas. En términos generales, los panelistas puntuaron más alta la fibrosidad y más baja la cremosidad de las muestras congeladas/descongeladas con WP que el resto. De manera general, la aceptabilidad global de los purés de patata fue significativamente más baja en el control congelado que en su correspondiente fresco; esto muestra un efecto negativo de la congelación y descongelación, procesos que originan un puré con una granulosidad más apreciable, probablemente debido a una alteración estructural.

Otro aspecto sensorial negativo de la adición de proteínas lácteas al puré de patata determinante de su aceptabilidad por parte de los consumidores, es la aparición de un sabor desagradable con la adición de cualquier concentración de WP. La adición de las concentraciones mayores de SC (7,5 y 10 g kg⁻¹), igualmente confiere un olor y sabor extraños al puré de patata, posiblemente asociado a la presencia de grupos –SH libres de la β -lactoglobulina que intervienen en el sabor a cocido. Previamente, otros autores han señalado que las caseínas y proteínas de suero lácteo provocan la unión de compuestos de aroma y la reducción de la percepción del sabor (Koksoy y Kilic, 2004). Por último, la facilidad de deglución y el recubrimiento del paladar disminuyó y aumentó respectivamente con el incremento de la concentración de WP y SC en las muestras congeladas/descongeladas. Por el contrario, en las muestras frescas con SC, el recubrimiento del paladar disminuyó con cantidades cada vez mayores del biopolímero añadido. Un mayor recubrimiento del paladar es asociado a una prolongada sensación de presencia del producto en el paladar después de la deglución y, por lo tanto afecta negativamente la calidad sensorial del producto. Por todo ello, en cuanto a la aceptabilidad global, los panelistas prefirieron sistemáticamente el puré de patata que no contenía proteína WP. Esta observación coincide con los resultados obtenidos por Pulvirenti y Gormley (1999), quienes evaluaron la aptitud del caseinato sódico y de un concentrado proteico de suero lácteo (WPC) como potenciadores de la calidad de puré de patata congelado, destacando que el puré de patata al que se añadió WPC fue siempre el menos preferido.

En lo referente al **color** de los purés elaborados con XG, la adición de este biopolímero al puré de patata fresco y congelado y descongelado causó oscurecimiento del mismo, aunque las diferencias entre las muestras que contienen XG no fueron estadísticamente significativas. Asimismo, los purés de patata con pectinas y proteínas lácteas añadidas, y congelados-descongelados, son más oscuros que los productos frescos, confirmando otros encuentros presentados en este trabajo (Capítulo I.4). Este hecho se ve corroborado con las mayores puntuaciones que otorgaron los panelistas a los atributos “color característico del producto” y brillo del control fresco que al resto de las muestras con pectina. Sólo las muestras congeladas y descongeladas adicionadas con 3 y 5 g kg⁻¹ de kappa-carragenato fueron significativamente más oscuras que sus homólogas frescas, no encontrándose diferencias de color entre las muestras procesadas adicionadas con iota-carragenato; este resultado refleja el potencial de ambos carragenatos para preservar el color del puré de patata procesado conservándolo similar

al color original de las muestras frescas, como igualmente ocurre con la XG. El procesado tuvo un efecto significativo en el color de las muestras con WP, y las diferencias de color respecto al control fresco fueron mayores en los productos procesados que en sus correspondientes frescos. La presencia de estructuras agregadas de partículas de proteína parece estar asociada a interferencias en la congelación uniforme del producto, y consecuente en la modificación de la reflexión de la luz.

La comparación de las diferencias de color (ΔE^*) estimadas con respecto al control fresco sin biopolímeros añadidos, evidencia que la adición al puré de patata fresco de pectinas por un lado y de proteína WP por otro, afecta su color final más y menos respectivamente que la adición del resto de biopolímeros estudiados. Sin embargo, la congelación y descongelación del producto tiene un efecto decisivo en el color final del puré de patata, puesto que las diferencias de color respecto al control fresco disminuyen en las muestras procesadas con biopolímeros añadidos, siendo el puré de patata congelado/descongelado con WP el que presenta mayores valores de ΔE^* en comparación con cualquiera de los otros productos congelados/descongelados o sus correspondientes frescos.

De manera general, los purés de patata elaborados con biopolímeros añadidos, tanto frescos como procesados, presentaron una resistencia al flujo superior que los controles elaborados sin crioprotectores; a su vez, las muestras procesadas fueron más estables al efecto de la cizalla que las frescas, es decir, la disminución de la viscosidad tuvo lugar a mayores velocidades de deformación, y fue menos pronunciada. Los purés de patata adicionados con ι -C, κ -C y XG exhibieron (en este orden) una tensión mayor de cizalla que aquellos añadidos con el resto de biopolímeros en el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, indicando así que los purés de patata elaborados con carragenatos añadidos son los más estructurados, seguidos de aquellos preparados con goma xantana. Se ha afirmado que el comportamiento pseudoplástico de una solución de XG puede ser más pronunciado que el de otras gomas debido a su conformación semi-rígida (Kang y Petitt, 1993; Mandala y col., 2004). Por lo tanto, nuestros resultados corroboran las propiedades espesantes que notoriamente se le atribuyen a ambos carragenatos y a la XG. Las diferencias más pequeñas observadas entre las curvas de flujo correspondientes a las muestras procesadas pueden asociarse con una orientación superior de las macromoléculas y la alteración estructural (Windhab, 1995), ambas inducidas por el proceso de congelación.

6. CO NCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se deducen las siguientes conclusiones:

Relativas a la caracterización reológica

1. Todos los purés estudiados frescos o congelados/descongelados, con pretratamiento previo o sin él, con o sin crioprotectores añadidos muestran un comportamiento no newtoniano pseudoplástico con umbral de fluencia y exhiben propiedades de gel débil, siendo la estructura de gel mucho más débil en el puré comercial reconstituido a partir de copos deshidratados que en el puré natural. El comportamiento de flujo del puré de patata se ajusta más significativamente al modelo de Herschel-Bulkley.

2. Los métodos aplicados en la determinación del umbral de fluencia constituyen un conjunto complementario de técnicas útiles para estudiar la reología de puré de patata natural y comercial, tanto fresco como congelado/descongelado, siendo su determinación a partir de los ensayos reológicos dinámicos extremadamente tediosa, no siempre aplicable y más incierta. No obstante, la alta correlación lineal encontrada entre el umbral de fluencia obtenido del Bohlin y el correspondiente al modelo de Herschel-Bulkley, nos permite concluir que la opción del Bohlin es una herramienta adecuada para la determinación directa del umbral de fluencia en purés de patata.

Relativas al efecto de la temperatura de muestra y de la congelación/descongelación

3. El efecto del procesado fue diferente en cada tipo de puré: en los purés naturales, todos los parámetros derivados del ensayo de penetración cónica y del TPA, y el umbral de fluencia, fueron menores en las muestras procesadas que en las frescas, indicando que los procesos de congelación y descongelación disminuyen la resistencia mecánica de la estructura de este producto. Por el contrario, en los purés comerciales el umbral de fluencia aumenta con el procesado, indicando que los procesos de congelación y descongelación dan lugar a una estructura toscamente agregada de mayor resistencia.

4. Los resultados de los ensayos dinámicos, del análisis sensorial e instrumental en puré natural indican el aumento de la resistencia mecánico-estructural con el aumento

de la temperatura. El puré natural es sumamente sensible a los cambios estructurales relacionados con la temperatura, con valores de los parámetros dinámicos, consistencia, pastosidad y fuerza máxima a la penetración más elevados a 55 °C, lo cual podría estar relacionado con el proceso de gelatinización de los gránulos de almidón que a su vez induce una alta viscosidad. Las puntuaciones de aceptabilidad global constatan estos resultados, indicando que la temperatura preferida para el consumo del puré de patata es de 55 °C. En puré comercial, el aumento de temperatura de 25 a 65 °C incrementó la fluidez del producto como consecuencia de un progresivo incremento de la destrucción estructural.

5. Los purés de patata estudiados, natural y comercial, y tanto frescos como procesados, no obedecen la regla de Cox-Merz, sin embargo la relación entre las propiedades reológicas en estado estacionario y las propiedades viscoelásticas dinámicas fue lineal en puré natural y no lineal en puré comercial. En los purés congelados/descongelados, la linealidad u otro tipo de relación existente entre las viscosidades fueron dependientes de la temperatura de la muestra. Los factores de corrección estimados a partir de los ajustes lineales en las diferentes muestras de puré de patata, podrían utilizarse para calcular velocidades de deformación efectivas, ofreciendo la oportunidad de probar la aplicabilidad de esta regla a purés de patata. Esto sugiere que las propiedades del material obtenidas de los ensayos dinámicos pueden ser muy útiles después de una adecuada correlación entre las propiedades relevantes del material en estado estacionario. El hecho de que ensayos viscoelásticos dinámicos puedan por si solos ofrecer información reológica completa sobre los purés de patata tiene gran relevancia práctica, puesto que las medidas dinámicas son significativamente más sencillas de realizar que los ensayos en estado estacionario.

6. Los ensayos de penetración cónica son más precisos y repetitivos que el ensayo de perfil de textura (TPA) para estudiar los efectos que la temperatura de la muestra y el procesado causan en la textura de purés de patata. Sin embargo, los parámetros reológicos, son los más apropiados y precisos para evaluar el efecto de la velocidad de congelación y modo de descongelación en la calidad de ambos tipos de puré de patata.

Relativas al efecto de la velocidad de congelación y modo de descongelación

7. En puré de patata natural, la congelación y descongelación conlleva la obtención de un producto menos consistente que el fresco, aunque el aumento de la velocidad de congelación y la descongelación en microondas disminuyen las diferencias con el producto fresco. La congelación y descongelación del puré comercial da lugar a la obtención de un producto más firme que el control fresco, aunque la congelación ocasionó mayor daño estructural en el puré comercial que en el natural. El porcentaje de sinéresis fue mayor en el puré natural que en el comercial, aunque el efecto negativo fue mas acusado en el segundo. En ambos casos, la utilización de las velocidades más altas de congelación induce un menor daño en la estructura.

8. En ambas modalidades de puré de patata, el procesado provoca un oscurecimiento de los productos, presentando los purés congelados-descongelados un color menos luminoso y más amarillo que los correspondientes frescos, pero en cualquier caso, al disminuir la temperatura de congelación las diferencias con los controles disminuyeron. A su vez, la descongelación en microondas está asociada con una disminución del contenido de humedad de ambos tipos de puré, siendo esta deshidratación responsable, al menos parcialmente, de que las muestras descongeladas en microondas presenten un color amarillo más intenso que las descongeladas a 4 °C. Sin embargo, el modo de descongelación no influye en la aceptabilidad global de las muestras.

9. El puré natural congelado puede soportar un período de conservación de hasta 1 año, sin que se aprecie un detrimento de su calidad inicial. En el caso de un mayor tiempo de conservación al estado congelado sería necesaria la adición de crioprotectores para superar problemas de deterioro de la textura. El puré comercial por el contrario, no es adecuado ni para ser congelado bajo las condiciones utilizadas ni, en consecuencia, ser conservado al estado congelado.

Relativas al efecto del escaldado

10. La tensión de ingeniería (σ_u) puede considerarse como el parámetro idóneo para evaluar la resistencia mecánica de los tejidos de patata y sus modificaciones al ser

sometidos a un escaldado a baja temperatura largo tiempo (LTB), seguido de un proceso de congelación con una cocción final. Los resultados muestran la existencia de una clara relación entre una textura más firme y el escaldado a baja temperatura-largo tiempo (60 °C durante 70 min) y el incremento de la actividad enzimática PME en el tejido de patata (cv. *Kennebec*).

11. El escaldado a temperaturas inferiores a 65 °C produce un ablandamiento del puré de patata respecto a las muestras control no escaldadas, mientras que el escaldado a 65 °C durante 30 minutos produce un puré de patata con una consistencia óptima atribuible a la activación de la enzima PME que causa una menor degradación de la unión celular. Sin embargo, la aceptabilidad global de estas muestras es significativamente más baja que la de las no escaldadas, posiblemente a causa de espesamiento excesivo.

12. El escaldado LTB mejora significativamente la calidad de purés de patata sometidos a procesos de congelación / descongelación, según muestran las puntuaciones de aceptabilidad global. Los resultados muestran una muy alta correlación entre la mayor resistencia de la estructura y la aceptabilidad global en condiciones experimentales óptimas de escaldado. Los puntos estacionarios que presentan máxima consistencia corresponden a temperaturas críticas y tiempos de aproximadamente (67-69 °C) y (26-30 min) respectivamente en los rangos usados para cada variable independiente, para todos los purés.

13. El color de los purés de patata ensayados se ve afectado de distinta manera por el procesado, los pretratamientos térmicos y los tratamientos crioprotectores. La adición de crioprotectores junto con el procesado, producen cierto oscurecimiento, pero sin afectar la aceptabilidad global del producto. Sin embargo, la operación de escaldado a baja temperatura previa a la cocción da lugar a un puré de patata más claro que si únicamente ha sido sometido al proceso de cocción, pero reduce las diferencias de brillo entre los dos tipos de puré.

Relativas al efecto de la adición de crioprotectores

14. Los hidrocoloides pueden ser utilizados como estabilizantes para regular la consistencia y textura de puré de patata congelado/descongelado. Cuando se añaden en concentración suficiente, los hidrocoloides mejoran la consistencia, ayudando a mejorar la unión intermolecular después de la congelación y descongelación, provocando un aumento de la resistencia al flujo y una sinéresis menor en el caso de las muestras adicionadas con pectina ALM, carragenatos κ -C o ι -C, XG o SC.

15. La textura final de los distintos purés de patata estudiados fue altamente dependiente de las especificaciones de los procesos de congelación y descongelación y del tipo y la concentración de biopolímero añadido. La consistencia (TPA) presenta correlaciones elevadas con los atributos sensoriales de textura y es el parámetro mecánico más preciso, repetitivo y por tanto adecuado para evaluar los efectos del procesado y la concentración de biopolímero utilizado en la textura final de este tipo de productos.

16. Las pectinas ALM y HM añadidas en suficiente concentración (3–8 g kg⁻¹), muestran propiedades espesantes y podrían potencialmente prevenir el excesivo ablandamiento causado por los procesos de congelación y descongelación mejorando la unión intermolecular. La pectina HM posee una menor capacidad de retención de agua, por lo que se necesitan más estudios al objeto de establecer las condiciones para su utilización en puré de patata.

17. Cuando se añaden proteínas lácteas, WP y SC, se detecta un efecto espesante, sin embargo, las cantidades de proteínas lácteas que pueden ser utilizadas son limitadas por sus efectos en el sabor y olor del producto, atributos que los panelistas puntuaron como inaceptables. Por todo ello, se debe tener en consideración las evaluaciones sensoriales siendo necesarias más investigaciones antes de recomendar la adición de proteínas lácteas al puré de patata.

18. La pectina amidada ALM, los carragenatos κ -C e ι -C y la goma xantana XG son hidrocoloides idóneos para mejorar las propiedades mecánicas del puré de patata, siendo los purés adicionados con κ -C, ι -C o XG menos afectados por el procesado, destacando

su prometedor uso para estabilizar las propiedades reológicas del puré de patata congelado/descongelado. Aunque el efecto del k-carragenato está asociado con un sistema más estructurado, las cantidades de carragenatos que pueden ser añadidos son limitadas por sus efectos en la pegajosidad del producto. No obstante, entre los siete crioprotectores ensayados, la goma xantana (aunque tuvo un efecto de reblandecimiento) fue preferida debido a la sensación de cremosidad que proporciona en boca y parece ser el hidrocoloide más adecuado para añadir al puré de patata por su potencial para mejorar la textura, el color y el sabor del puré de patata sometido a procesado, aunque se sugiere la investigación de mezclas de crioprotectores a diferentes concentraciones para conseguir efectos óptimos.

Conclusión final

El puré de patata natural, elaborado, congelado (mediante convección forzada de vapores de nitrógeno líquido a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_c = 1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) y descongelado por microondas (600W durante 20 min) según las especificaciones de proceso establecidas en este trabajo, permite disponer de un puré de patata de alta calidad tanto para el consumidor como para la restauración colectiva evitando el tedioso proceso de su preparación convencional. Complementariamente, la adición de crioprotectores, preferentemente kappa-carragenato o goma xantana en concentración de $1,5\text{ g kg}^{-1}$, permite la elaboración de purés de patata tanto frescos como congelados/descongelados con textura y color óptimos y ajustables a las preferencias del consumidor.

Futuras investigaciones permitirán obtener purés de distintas especies (zanahoria, calabacín, espárrago, brécol) o mezclas de especies (tomando como base la patata), utilizando el escaldado y la adición individual de crioprotectores o de sus mezclas, con el fin de permitir obtener una amplia variedad de purés vegetales de calidad óptima, rápida y fácil preparación y previsible éxito comercial.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abdelrahim, K.A. y Ramaswamy, H.S. (1995).** “High temperature/pressure rheology of carboxymethyl cellulose (CMC)”. *Food Research International*, 28: 285-290.
- Abdelrahim, K.A.; Ramaswamy, H.S. y van de Voort, F.R. (1995).** “Rheological properties of starch solutions under aseptic processing temperatures”. *Food Research International*, 28: 473–480.
- Abdulmola, N.A.; Hember, W. N., Richardson, R. K. y Morris, E. R. (1996).** “Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch”. *Carbohydrate Polymers*, 31: 65–78.
- Aberle, T.; Burchard, W.; Vorwerk, W. y Radosta, S. (1994).** “Conformational contributions of amylose and amylopectin to the structural-properties of starches from various sources”. *Starch-Starke*, 46 (9): 329-335.
- Abu-Ghannam, N. y Crowley, H. (2006).** “The effect of low temperature blanching on the texture of whole processed new potatoes”. *Journal of Food Engineering*, 74 (3): 335-344.
- Abu-Jdayil, B. (2003).** “Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs”. *Journal of Food Engineering*, 57: 97–102.
- Adams, M.J.; Bedford, L.V. y Geering, J. (1981).** “QAV–A method for the sensory appraisal of quality processed vegetable varieties”. Technical memorandum 278, The Campden Food Preservation Research Association, Chipping Campden.
- Adams, J.B. (1991).** “Enzyme inactivation during heat processing of food-stuffs”. *International Journal of Food Science and Technology*, 26: 1–20.
- Afoakwa, E.O.; Paterson, A. y Fowler, M. (2007).** “Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate-a review”. *Trends in Food Science & Technology*, 18 (6): 290-298.
- Agblor, A. y Scanlon, M.G. (1998).** “Effects of blanching conditions on the mechanical properties of French fry strips”. *American Journal of Potato Research*, 75 (6): 245-255.
- Aguilar, C. (1995).** “Application of no ordinary blanchings improves the quality of fruits and vegetables processed”. En: *Research and technological development in Coahuila*. CONACYT, Coahuila
- Aguilar, C.; Anzaldúa-Morales, A.; Talamás, R. y Gastelum, G. (1997).** “Low-temperature blanch improves textural quality of french-fries”. *Journal of Food Science*, 62: 568–571.
- Aguilera, L.M. y Stanley, D.W. (1990).** En: *Microstructural principles of food processing and engineering*. Ed. por: Elsevier Science Publishers Ltd. Essex, UK.
- Aguilera, J.M. (1995).** “Gelation of whey proteins”. *Food Technology*, 49 (10): 83-86, 88-89.
- Aguilera, J.M. (1997).** *Temas en Tecnología de los Alimentos*. Instituto Politécnico Nacional. Barcelona, Spain.
- Aguilera, J.M. (2005).** “Why food microstructure?”. *Journal of Food Engineering*, 67 (1-2): 3-11.
- Aguilera-Carbó, A. (1996).** BSc thesis, University of Coahuila, Coahuila.

- Ahmed, J.; Shivhare, U.S. y Raghavan, G.S.V. (2000).** “Rheological characterization and kinetics of color degradation of green chilli puree”. *Journal of Food Engineering*, 44, 239–244.
- Ahmed, J.; Shivhare, U.S. y Kaur, M. (2002a).** “Thermal colour degradation kinetics of mango puree”. *International Journal of Food Properties*, 5 (2): 359-366.
- Ahmed, J.; Kaur, M. y Shivhare, U.S. (2002b).** “Color degradation kinetics of spinach, mustard leaves, and mixed puree”. *Journal of Food Science*, 67 (3): 1088-1091.
- Ahmed, J.; Shivhare, U.S. y Sandhu, K.S. (2002c).** “Thermal degradation kinetics of carotenoids and visual color of papaya puree”. *Journal of Food Science*, 67 (7): 2692-2695.
- Ahmed, J. (2004a).** “Rheological behaviour and colour changes of ginger paste during storage”. *International Journal of Food Science and Technology*, 39: 325–330.
- Ahmed, J. (2004b).** “Effect of temperature on rheological characteristics of ginger paste”. *Emirates Journal of Agricultural Sciences*, 16(1): 43-49.
- Ahmed, J. y Ramaswamy, H.S. (2004a).** “Effect of high-hydrostatic pressure and concentration on rheological characteristics of xanthan gum”. *Food Hydrocolloids*, 18: 367-373.
- Ahmed, J. y Ramaswamy, H.S. (2004b).** “Response surface methodology in rheological characterization of papaya puree”. *International Journal of Food Properties*, 7 (1): 45-58.
- Ahmed, J.; Shivhare, U.S. y Singh, P. (2004).** “Colour kinetics and rheology of coriander leaf puree and storage characteristics of the paste”. *Food Chemistry*, 84 (4): 605-611.
- Ahmed, J. y Ramaswamy, H.S. (2006a).** “Viscoelastic properties of sweet potato puree infant food”. *Journal of Food Engineering*, 74: 376–382.
- Ahmed, J. y Ramaswamy, H.S. (2006b).** “Viscoelastic and thermal characterization of vegetable puree-based baby foods”. *Journal of Food Process. Engineering*, 29 (3): 219–233.
- Ahmed, J. y Ramaswamy, H.S. (2007).** “Dynamic and steady shear rheology of fruit puree based baby foods”. *Journal of Food Science and Technology*, 44 (6): 579-585.
- Ahmed, J.; Ramaswamy, H.S. y Sashidhar, K.C. (2007).** “Rheological characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice concentrates”. *LWT-Food Science and Technology*, 40: 225–231.
- Akhtar, M.; Stenzel, J.; Murray, B.S. y Dickinson, E. (2005).** “Factors affecting the perception of creaminess of oil-in-water emulsions”. *Food Hydrocolloids*, 19: 521–526.
- Akhtar, M.; Murray, B.S. y Dickinson, E. (2006).** “Perception of creaminess of model oil-in-water dairy emulsions: Influence of the shear-thinning nature of a viscosity-controlling hydrocolloid”. *Food Hydrocolloids*, 20: 839-847.
- Aldington, G.J.; McDougall, G.J. y Fry, S.C. (1991).** “Plant Cell Environment”, 14: 625–636.
- Alloncle, M. y Doublier, J.L. (1991).** “Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels”. *Food Hydrocolloids*, 5: 455–467.
- Alloncle, M., Lefebvre, J., Llamas, G. y Doublier, J.L. (1989).** “Rheology of starch–galactomannan gels”. *Cereal Chemistry*, 66: 90–93.

- Alonso, J. (1993).** “Estudio de la influencia de distintos tratamientos en la textura de cerezas congeladas (*Prunus Avium* L.). Función de la Pectinmetilesterasa”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Alonso, J.; Canet, W y Rodríguez, M.T. (1993).** “Effect of various thermal pretreatments on the texture of frozen cherries (*prunus-avium* l) - Related enzyme-activities”. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 196 (3): 214-218.
- Alonso, J.; Canet, W. y Rodríguez, M.T. (1994).** “Mechanical assesment of texture of sweet cherries: effects of freezing”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 66: 1-7.
- Alting, A.C.; Hamer, R.J.; de Kruif, C.G. y Visschers, R.W. (2003).** “Cold-set globular protein gels: interactions, structure and rheology as a function of protein concentration”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(10): 3150-3156.
- Alupe, I.C.; Popa, M.; Hamcerencu, M. y Abadie, M.J.M. (2002).** “Superabsorbant hydrogels based on xanthan and poly (vinylalcohol). 1. The study of the swelling properties”. *European Polymer Journal*, 38: 2313-2320.
- Álvarez, M.D. (1996).** “Caracterización reológica de tejidos de de patata tratados térmicamente. Cinéticas de ablandamiento”. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.
- Álvarez, M.D. y Canet, W. (1997).** “Effect of pre-cooling and freezing rate on mechanical strength of potato tissues (cv Monalisa) at freezing temperatures”. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*, 205: 282-289.
- Álvarez, M.D., Canet, W. y Tortosa, M.E. (1997).** “Effect of freezing rate and programmed freezing on rheological parameters and tissue structure of potato (cv. *Monalisa*)”. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*, 204: 356-364.
- Álvarez, M.D. y Canet, W. (1999a).** “Optimization of stepwise blanching of frozen-thawed potato tissues (cv. *Monalisa*)”. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*, 210 (2): 102-108.
- Álvarez, M.D. y Canet, W. (1999b).** “Rheological properties of mashed potatoes made from dehydrated flakes: effect of ingredients and freezing”. *European Food Research and Technology*, 209: 335-342.
- Álvarez, M.D.; Morillo, M.J. y Canet, W. (1999).** “Optimisation of freezing process with pressure steaming of potato tissues (cv. *Monalisa*)”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 1237-1248.
- Álvarez, M.D. y Canet, W. (2000a).** “Kinetics of softening of potato tissue by temperature fluctuations in frozen storage”. *European Food Research and Technology*, 210 (4): 273-279.
- Álvarez, M.D. y Canet, W. (2000b).** “Storage time effect on the rheology of refrigerated potato tissue (cv. *Monalisa*)”. *European Food Research and Technology*, 212 (1): 48-56.
- Álvarez, M. D. y Canet, W. (2001a).** “Influence of cooking and freeze-thaw cycles on viscoelastic properties of vegetable purees”. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 34: 549-555.

Álvarez, M.D. y Canet, W. (2001b). "Rheological properties of frozen vegetables purees. Effect of freeze-thaw cycles and thawing conditions". *European Food Research and Technology*, 213: 30-37

Álvarez, M.D.; Canet, W. y López, M.E. (2002). "Influence of deformation rate degree of compression on textural parameters of potato and apple tissues in texture profile analysis". *European Food Research and Technology*, 215:13-20.

Álvarez, E.; Cancela, M.A.; Delgado-Bastidas, N. y Maceiras, R. (2008). "Rheological characterization of commercial baby fruit purees". *International Journal of Food Properties*, 11 (2): 321-329.

Amice-Quemeneur, N.; Haluk, J.P.; Hardy, J. y Kravtchenko, T.P. (1995). "Influence of the acidification process on the colloidal stability of acidic milk drinks prepared from reconstituted non fat dry milk". *Journal of Dairy Science*, 78 (12): 2683-2690.

Andersson, A.; Gekas, V.; Lind, I.; Oliveira, F. y Öste, R. (1994). "Effect of preheating on potato texture". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34 (3), 229-251.

Anzaldúa-Morales, A; Bourne, M.C. y Shomer, I. (1992). "Cultivar, specific-gravity and location in tuber affect puncture force of raw potatoes". *Journal of Food Science*, 57 (6): 1353-1356.

Anzaldúa-Morales, A. (1994). "Las pruebas sensoriales". En: *La evaluación sensorial de los alimentos en la teoría y la práctica*, capítulo IV. Ed. por: Acribia, S.A., Zaragoza, España. Pp: 67-93.

Anzaldúa-Morales, A.; Quintero, A. y Balandran, R. (1996). "Kinetics of thermal softening of six legumes during cooking". *Journal of Food Science*, 61 (1): 167-170.

Anzaldúa-Morales, A.; Brusewitz, G.H.; Maness, N.O. (1998). "Moisture content adjustment to modify texture of reduced-oil pecans". *Journal of Food Science*, 63 (6): 1067-1069.

Anzaldúa-Morales, A.; Brusewitz, G.H. y Anderson. J.A. (1999a). "Pecan texture as affected by freezing rates, storage temperature, and thawing rates". *Journal of Food Science*, 64 (2): 332-335.

Anzaldúa-Morales, A.; Brusewitz, G.H. y Junus, S. (1999b). "Instrumental texture profile analysis of pecans of various oil and moisture contents after freezing treatments". *Journal of Food Quality*, 22: 573-581.

Añon, M.C. y Calvelo, A. (1980). "Freezing rates effects on the drip loss of frozen beef". *Meat Science*, 4: 1-14.

AOAC (1984). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 14th edn. Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC

Arltoft, D.; Madsen, F. y Ipsen, R. (2008). "Relating the microstructure of pectin and carrageenan in dairy desserts to rheological and sensory characteristics". *Food Hydrocolloids*, 22 (4): 660-673.

Atamer, M.; Gursel, A.; Tamucay, B.; Gencer, N.; Yildirim, G.; Odabasi, S.; Karademir, E.; Senel, E. y Kirdar, S. (1999). "A study on the utilization of pectin in manufacture of long-life ayran". *Gida*, 24 (2): 119-126.

- Autio, K.; Vesterinen, E. y Stolt, M. (2002).** "Rheological properties of mixed starch-kappa-carrageenan gels in relation to enzymatic digestibility". *Food Hydrocolloids*, 16 (2): 169-174.
- Avila, I.M.L.B. y Silva, C.L.M. (1999).** "Modeling kinetics of thermal degradation of color in peach puree". *Journal of Food Engineering*, 39: 161-166.
- Axelos, M. A .V. y Thibault, J.-F. (1991).** "The chemistry of low-methoxyl pectin gelation" En: *The Chemistry and Technology of Pectin*. Ed. por: Walter R.H., Academic Press, New York. Pp: 109-118.
- Baeza, R. y Pilosof, A.M. (2001).** "Mixed biopolymer gel systems of b-lactoglobulin and non-gelling gums". En: *Food Colloids Fundamentals of Formulation*. Ed. por: Dickinson, E. y Miller, R., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. Pp: 392-403.
- Baeza, R.I., Carp, D.J., Pérez, O.E. y Pilosof, A.M.R. (2002).** "k-Carrageenan-protein interactions: effect of proteins on polysaccharide gelling and textural properties". *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35: 741-747.
- Bagley, E.B. y Christianson, D.D. (1982).** "Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity-effect of cooking time, temperature and concentration". *Journal of Texture Studies*, 13 (1): 115-126.
- Baldwin, E.A. y Pressey, R. (1988).** "Tomato polygalacturonase elicits ethylene production in tomato fruit". *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 113: 92-95.
- Balestrieri, C.; Castaldo, D.; Giovane, A.; Quagliuolo, L. y Servillo, L. (1990).** "A glycoprotein inhibitor of pectin methylesterase in Kiwi fruit (*Actinidia chinensis*)". *European Journal of Biochemistry*, 193:183-187.
- Ball, C. y Olson, F.C.W. (1957).** *Sterilization in food technology. Theory, practice and calculations*. 1st ed. McGraw-Hill. New York.
- Balmaceda, E.; Rha, C. y Huang, F. (1973).** "Rheological properties of hydrocolloids". *Journal of Food Science*, 38 (7): 1169-1173.
- Barbosa-Cánovas, G.V. y Peleg, M. (1983).** "Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products". *Journal of Texture Studies*, 14: 213-234.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F. y Walters, K. (1989).** "Viscosity". En: *An introduction to rheology*. Rheology Series 3. Ed. por: Elsevier Applied Science, New York. Pp: 11-35.
- Barreiro, P. (1994).** "Modelos para la simulación de daños mecánicos, y desarrollo de un algoritmo de evaluación de maquinaria para los principales cultivos de albaricoque, manzana, melocotón y pera". Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.
- Barreiro, J.A.; Milano, M. y Sandoval, A.J. (1997).** "Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment". *Journal of Food Engineering*, 33 (3/4): 359-371.
- Barrera, A.M.; Ramírez, J.A.; González-Cabriaes, J.J. y Vázquez, M. (2002).** "Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp". *Food Hydrocolloids*, 16 (5): 441-447.

- Bartolomé, L.G. y Hoff, J.E. (1972).** “Firming of potatoes: Biochemical Effects of Preheating”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20 (2): 266-270.
- Basak, S. y Ramaswamy, H.S. (1994).** “Simultaneous Evaluation of Shear Rate and Time Dependency of Stirred Yogurt Rheology as Influenced by Added Pectin and Strawberry Concentrate”. *Journal of Food Engineering*, 21:385–393.
- BeMiller J.N. y Whistler, R.L. (1996).** “Carbohydrates”. En: *Food Chemistry*, 3rd ed. Ed. por: Fennema, O.R., Marcel Dekker, New York.
- Berjano, M.; Munoz, J.; Guerrero, A.; Flores, V. y Gallegos, C. (1991).** “Comparison of steady and dynamic shear viscosities of a commercial mayonnaise”. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 31 (3): 400-410.
- Berland, S. y Launay, B. (1995).** “Rheological properties of wheat flour doughs in steady and dynamic shear: effect of water content and some additives”. *Cereal Chemistry*, 72 (1): 48-52.
- Bevilacqua, A.E. y Zaritzky, N.E. (1980).** “Ice morphology in frozen beef”. *Journal of Food Technology*, 15: 589-597.
- Bevilacqua, A.E.; Zaritzky, N.E. y Calvelo, A. (1979).** “Histological measurements of ice in frozen beef”. *Journal of food Technology*, 14: 237-251.
- Bhandari, P.N.; Singhal, R.S. y Kale, D.D. (2002).** “Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes”. *Carbohydrate Polymers*, 47: 365–371.
- Bhattacharya, S. y Rastogi, N.K. (1998).** “Rheological properties of enzyme-treated mango pulp”. *Journal of Food Engineering*, 36: 249–262.
- Bhattacharya, S.; Bal, S; Mukherjee, R.K y Bhattacharya, S. (1991).** “Rheological behaviour of Tamarind (*Tamarindus Indica*) Kernel Powder (TKP) Suspension”. *Journal of Food Engineering*, 13: 151-158.
- Biekman, E.S.A. (1992).** “Enzymatic maceration of potatoes for the production of instant dried mashed potato: modelling of the disintegration process”. *Food Biotechnology*, 6 (1): 19-33.
- Biliaderis, C.G.; Arvanitoyannis, I.; Izydorczyk, M.S. y Prokopowich, D.J. (1997).** Effect of hydrocolloids on gelatinization and structure formation in concentrate waxy maize and wheat starch gels. *Starch/Starke*, 49, 278–283.
- Biliaderis, C.G. y Juliano, B.O. (1993).** “Thermal and mechanical-properties of concentrated rice starch gels of varying composition”. *Food Chemistry*, 48 (3): 243-250.
- Bilisi, A.; Cevik, I. y Sentuerk, A. (1994).** “Studies on some potato varieties for freezing processing”. *Il Kontrol Laboratuvar Mueduerluegue – Canakkale*, 31: 16.
- Bingham, E.C. (1930).** “Some fundamental definitions of rheology”. *Journal of Rheology*, 1: 508.
- Binner, S.; Jardine, W.G.; Renard, C.M.C.G. y Jarvis, M.C. (2000).** “Cell wall modifications during cooking of potatoes and sweet potatoes”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (2): 216-218.
- Bird, R.B.; Dai, G.C. y Yarusso, B.J. (1982).** “The rheology and flow of viscoplastic materials”. *Reviews of Chemical Engineering*, 1: 1–70.

- Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O. y Curtiss, C.E. (1987).** En: Dynamics of Polymeric Liquids. vol. 1. 2nd ed. Ed. por: Wiley, New York.
- Bistany, K.L. y Kokini, J.L. (1983a).** “Dynamic viscoelastic properties of foods in texture control”. *Journal of Rheology*, 27(6): 605–620.
- Bistany, K.L. y Kokini, J.L. (1983b).** “Comparison of steady shear rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials”. *Journal of Texture Studies*, 14 (2): 113-124.
- Blahovec, J. Í y Hejlová, A. (2006).** “Role of tuber density in potato sloughing”. *Journal of Texture Studies*, 37: 165-178.
- Bolliger, S.; Wildmoser, H.; Goff, H.D. y Tharp, B.W. (2000).** “Relationship between ice cream mix viscoelasticity and ice crystal growth in ice cream”. *International Dairy Journal*, 10: 791-797.
- Bourne, M.C. (1975).** “Texture measurement in vegetables”. En: Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials. Ed. por: Rha, C.K. Reidel Publishing Co., Boston. Pp:131-162.
- Bourne, M.C.; Sandoval, A.M.R.; Villalobos, C.M y Buckle, T.S. (1975).** “Training a sensory texture profile panel and development of standard rating scales in Colombia”. *Journal of Texture Studies*, 6 (1): 43-52.
- Bourne, M.C. (1980).** “Texture evaluation of horticultural Crops”. *HortScience*, 15 (1): 51-57.
- Bourne, M.C. y Comstock, S.H. (1981).** “Effect of degree of compression on texture profile parameters”. *Journal of Texture Studies*, 12 (2): 201-216.
- Bourne, M.C. (1992).** “Firmer texture of processed apple products”. En: Processed Apple Products WorkShop Special Report 65. Ed. por: Downing, D.L., State Agricultural Experiment Station, Cornell University. New York
- Bourriot, S.; Garnier, C. y Doublier, J.L. (1999a).** “Micellar-casein-k-carrageenan mixtures. I. Phase separation and ultrastructure”. *Carbohydrate Polymers*, 40: 145–157.
- Bourriot, S.; Garnier, C. y Doublier, J.L. (1999b).** “Phase separation, rheology and microstructure of micellar casein-guar gum mixtures”. *Food Hydrocolloids*, 13 (1): 43–49.
- Brandt M.; Skinner, E. y Coleman, J. (1963).** “Texture profile methods”. *Journal of Food Science*, 28: 404.
- Brandt, L.A. (1999).** “Salad days for healthy dressings”. *Prepared Foods*, 168 (10): 53–54, 56, 58.
- Brekke, J.E.; Myers, A.L. y de Aquino, C.R.N. (1978).** “Viscometric behavior of guava purees and concentrates”. *Journal of Food Science*, 43 (1): 272-273.
- Brennan, J.G.; Butters, J.R.; Cowell, N.D. y Lilly, A.E.V. (1980).** En: Las Operaciones de la Ingeniería de los Alimentos. Ed. por: Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- Brennan, J.G.; Butters, J.R.; Cowell, N.D. y Lilly, A.E.V. (1990).** En: Food engineering operations”. 3^a ed. Ed. por: Elsevier Applied Science. Londres.

- Brennan, J.G. y Bourne, M.C. (1994).** “Effect of lubrication on the compression behaviour of cheese and frankfurters”. *Journal of Texture Studies*, 25: 139-150.
- Briant, A.M.; Personius, C.J. y Cassel, E.G. (1945).** “Physical properties of starch from potatoes of different culinary quality”. *Food Research*, 10: 437-444.
- Brown, A.M. (1967).** “Texture of frozen vegetables: effects of freezing rate on green beans”. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 18:77-81.
- Brown, A.M. y Morales, J.A.W. (1970).** “Determination of blanching conditions for frozen parfried potatoes”. *Am. Potato J.*, 47: 321-325.
- Brown, M.S. (1973).** “Texture of frozen vegetables: effect of freezing rates on softening during cooking”. *Proc. Int. Congr. Refrig.*, 13th, 3: 491-497.
- Brown, M.S. (1979).** “Frozen fruits and vegetables: their chemistry physics and cryobiology”. *Advances in Food Research*, 25: 181-237.
- Brownsey, G.J. y Morris, V.J. (1988).** “Mixed and filled gels: Models for foods”. En: *Food structure: Its creation and evaluation*. Ed. por: Blanshard, J.M.V. y Mitchell, J.R., Butterworths, London. Pp: 7-23.
- Brusewitz, G.H.; Pitt, R.E. y Gao, Q. (1989).** “Effects of storage time and static preloading on the rheology of potato tissue”. *Journal of Texture Studies*, 20: 267-284.
- Bueno de las Heras, J.L. (2002).** “Propiedades de los alimentos (III) fundamentos y convencionalismos en la definición de propiedades”. *Química e Industria*, 49 (9): 26-36.
- Burr, H.K. y Reeve, R.M. (1973).** “The Processing of Potato Flakes”. En: *Food Dehydration-Practices and Applications*. Ed. por: Van Arsdel, W.B. y Copley, M.J., Westport, CT, AVI Publisher Co. USA. Pp. 83-157.
- Burton, W.G. (1989).** En: *The Potato*. 3rd ed. Ed. por: Longman Scientific and Technical: Essex, U.K.
- Bustabad, O.M. (1999).** “Weight loss during freezing and the storage of frozen meat”. *Journal of Food Engineering*, 41: 1-11.
- Buyong, N. y Fenema, O. (1988).** “Amount and size of ice crystals in frozen simples as influenced by hydrocolloids”. *Journal of Dairy Science*, 71(10): 2630-2639.
- Cairns, P.; Miles, M.J.; Morris, V.J. y Brownsey, G.J. (1987).** “X-ray fibre-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels”. *Carbohydrate Research*, 160: 411-423.
- Cairncross, S.E. y Sjöström, L.B. (1950).** “Flavor profiles - A new approach to flavor problems”. *Food Technology*, 4: 308-311.
- Cancela, A.; Maceiras, R.; Delgado-Bastidas, N. y Alvarez, E. (2007).** “Rheological Properties of Cooking Creams: Effect of Freeze-Thaw Treatment”. *International Journal of Food Engineering*, 3 (3) Art. 6: 1-16.
- Canet, W. (1980).** “Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de escaldado, congelación y descongelación en la textura y estructura de patata (*Solanum tuberosum* L.)”. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.

- Canet, W.; Espinosa, J. y Ruiz-Altisent, M. (1982a).** “Effects of the stepwise blanching on the texture of frozen potatoes measured by mechanical tests”. *Refrigeration Science Technology*, 4: 284-289.
- Canet, W.; Espinosa, J. y Ruiz-Altisent, M. (1982b).** “Effects of blanching and the rate of freezing on the texture of potatoes measured by mechanical tests”. *Refrigeration Science Technology*, 4, 277-283.
- Canet, W. y Espinosa, J. (1983).** “Influencia del proceso de congelación sobre la textura de vegetales”. Efecto del escaldado y la velocidad de congelación sobre la textura de zanahoria (*Daucus carota* L.). *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 23(4): 531-540.
- Canet, W. (1986a).** “Congelación de Vegetales”. II. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, V, (2): 125-137.
- Canet, W. (1986b)** “Congelación de Vegetales”. III. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, V, (5): 77-101.
- Canet, W. y Hill, M. (1987).** “A comparison of several blanching methods on the texture and ascorbic acid content of frozen potatoes”. *International Journal of Food Science and Technology*, 22: 273-277.
- Canet, W. (1988).** “Temperatura de conservación y calidad de vegetales congelados”. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, marzo-abril: 145-155.
- Canet, W. y Sherman, P. (1988).** “Effects of friction, sample dimensions and deformation rates on uniaxial compression of raw potato flesh”. *Journal of Texture studies*, 19 (3): 275-287.
- Canet, W. (1989a).** “Quality and stability of frozen vegetables”. En: *Developments in food preservation* nº 5. Capítulo 1. Ed. por: Thorne, S., Elsevier Applied Science, London. Pp: 1-43.
- Canet, W. (1989b).** “Envasado y calidad de vegetales congelados”. *Alimentación equipos y tecnología*, VIII, (1), 158-162.
- Canet, W. y Sherman, P. (1990).** “Effect of friction, sample dimensions and deformation rates on the uniaxial behaviour of potato tissues”. En: *Physical properties and Process Control*, Ed. por: Spiess, W.E.L. y Schubert, H., Elsevier Applied Science, London. Pp: 159-168.
- Canet, W. y Tortosa M.E. (1990).** “Estudio de las modificaciones estructurales y de textura debidas a la congelación en guisante”. *Actas de Horticultura*. Ed. por: Sociedad Española de Ciencias Hortícolas. Córdoba. Pp: 480-485.
- Canet, W. (1996).** “Estabilidad e importancia de la vitamina C en los vegetales congelados”. *Alimentación, equipos y tecnología*, Junio: 75-87.
- Canet, W. y Álvarez, M.D. (2000).** “Congelación de alimentos vegetales”. En: *Aplicación del frío a los alimentos*. 1ª ed. Capítulo VII. Ed. por: A. Madrid Vicente, Ediciones, Ediciones Mundi Prensa. Pp: 201- 258.
- Canet, W.; Álvarez, M.D.; Luna, P.; Fontecha, J. y Juarez, M. (2001).** IDF-Collaborative study of uniaxial compression of cheese-Standing Committee on Minor Components & characterization of physical properties.
- Canet, W.; Álvarez, M.D. y Fernández, C. (2005).** “Calidad y seguridad de vegetales congelados. I. Influencia de la materia prima”. *Alimentación, equipos y tecnología*, 2:48-54.

- Canet, W. y Álvarez M.D. (2006).** “Quality and safety of frozen vegetables”. En: Handbook of Frozen Food Processing and Packaging. 1st ed., Chapter 18. Ed. por: Sun, D-W., CRC Taylor & Francis Group. New York. Pp: 377-415.
- Canet, W.; Álvarez M.D. y Fernández, C. (2007).** “Calidad y Seguridad de Vegetales Congelados III. Influencia del escaldado”. Alimentación, Equipos y Tecnología, 220: 58-64.
- Capel, F.; Nicolai, T.; Durand, D.; Boulenger, P. y Langendorff, V. (2006).** “Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin”. Food Hydrocolloids, 20: 901-907.
- Capron, I.; Nicolai, T. y Smith, C. (1999).** “Effect of addition of kappa-carrageenan on the mechanical and structural properties of beta-lactoglobulin gels”. Carbohydrate Polymers, 40 (3): 233-238.
- Carabasa-Giribet, M. y Ibarz-Ribas, A. (2000).** “Kinetics of color development in aqueous glucose systems at high temperatures”. Journal of Food Engineering, 44:181-189.
- Carbonell, S.; Jorge C.; Oliveira, J.C. y Kelly, A.L. (2006).** “Effect of pretreatments and freezing rate on the firmness of potato tissue after a freeze-thaw cycle”. International Journal of Food Science and Technology, 41: 757-767.
- Cardoso, S.; Coimbra, M. y Lopes da Silva, J.A. (2003).** “Temperature dependence of the formation and melting of pectin-Ca²⁺ networks: a rheological study”. Food Hydrocolloids, 17: 801-807.
- Carr, A.J.; Munro, P.A. y Campanella, O.H. (2002).** “Effect of added monovalent or divalent cations on the rheology of sodium caseinate solutions”. International Dairy Journal, 12: 487-492.
- Carr, A.J.; Southward, C.R. y Creamer, L.K. (2003).** “Protein hydration and viscosity of dairy fluids”. En: Advanced Dairy Chemistry, vol 1: Proteins, Parts A&B. Capítulo 29. 3rd ed. Ed. por: Fox, P.F. y McSweeney, P., Hardcover. 1349 p.
- Cassab, G.I. Y Varner, J.E. (1988).** “Cell wall proteins”. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 39: 321-53.
- Castaldo, D.; Quaglicio, L.; Servillo, L.; Balestrieri, C. y Govane, A. (1989).** “Isolation and characterisation of pectin methylesterase from apple fruit”. Journal of Food Science, 54: 653-673.
- Cesaro, A.; Gamini, A. y Navarini, L. (1992).** “Supramolecular structure of microbial polysaccharides in solution: from chain conformation to rheological properties”. Polymer, 33: 4001-4008.
- Chaisawang, M. y Supphantharika, M. (2005).** “Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch”. Carbohydrate Polymers, 61 (3): 288-295.
- Chaisawang, M. y Supphantharika, M. (2006).** “Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum”. Food Hydrocolloids, 20: 641-649.
- Chamberlain, E.K. y Rao, M.A. (2000).** “Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions”. Food Hydrocolloids, 14 (2): 163-171.

- Chang, C.Y.; Tsai, Y.R. y Chang, W.H. (1993).** “Models for the interactions between pectin molecules and other cell-wall constituents in vegetable tissues”. *Food Chemistry*, 48: 145-157.
- Chang, Y.H.; Lim, S.T. y Yoo, B. (2001).** “Effect of sucrose on the rheological properties of corn starch”. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 33: 700–705.
- Chang, Y.H.; Lim, S.T. y Yoo, B. (2004).** “Dynamic rheology of corn starch-sugar composites”. *Journal of Food Engineering*, 64 (4): 521-527.
- Charm, S.E. (1960).** “Viscometry of non-Newtonian food materials”. *Food Research*, 25: 351-362.
- Charoenrein, S.; Tatirat, O. y Muadklay, J. (2008).** “Use of centrifugation–filtration for determination of syneresis in freeze–thaw starch gels”. *Carbohydrate Polymers*, 73: 143–147.
- Chen, C.R. y Ramaswamy, H.S. (1999).** “Rheology of tapioca starch”. *Food Research International*, 32 (5): 319-325.
- Chen, J.S.; Dickinson, E. y Edwards, M. (1999).** “Rheology of acid-induced sodium caseinate stabilized emulsion gels”. *Journal of Texture Studies*, 30: 377–396.
- Chen, Y.; Liao, M-L. y Dunstan, D.E. (2002).** “The rheology of K⁺-κ-carrageenan as a weak gel”. *Carbohydrate Polymers*, 50 (2): 109-116.
- Choi, H.; Blumenthal, M.M. y Schaich, K.M. (1999).** “Texture of French fry crust relationship to frying oil chemistry”. En: *IFT Annual Meeting Book of Abstracts*. 37C-10. Chicago, IL: Institute of Food Technologists.
- Choi, S.J. y Yoo, B. (2006).** “Rheological effect of gum addition to hot pepper–soybean pastes”. *International Journal of Food Science and Technology*, 41 (2): 56–62.
- Chojnicka, A.; de Jong, S.; de Kruif, C.G. y Visschers, R.W. (2008).** “Lubrication properties of protein aggregate dispersions in a soft contact”. *Journal of Agriculture of Food Chemistry*, 56: 1274–1282.
- Choplin, L. y Marchal, P. (1997).** “Mixer-type rheometry for food products”. En: *Proceedings 1st International Symposium on Food Rheology and Structure*, Zurich. Ed. por: Windhab E.J., Vincentz, Hanover. Pp: 40–44.
- Christensen C.M. (1983).** “Effects of Color on Aroma, Flavor and Texture Judgments of Foods”. *Journal of Food Science*, 48 (3): 787-790.
- Christianson, D.D.; Hodge, J.E.; Osborne, D. y Detroy, R. W. (1981).** “Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum”. *Cereal Chemistry*, 58: 513–517.
- Chuang, G.C.C. y Yeh, A.I. (2002).** “Effects of Product Temperature and Moisture Content on Viscoelastic Properties of Glutinous Rice Extrudates”. *Cereal Chemistry*, 79: 36–40.
- Chun, S.Y. y Yoo, B. (2004).** “Rheological behavior of cooked rice flour dispersions in steady and dynamic shear”. *Journal of Food Engineering*, 65: 363–370.
- Chun, S.Y. y Yoo, B. (2006).** “Steady and dynamic shear rheological properties of sweet potato flour dispersions”. *European Food Research and Technology*, 223: 313–319.

- C.I.E. (1978).** “Recommendations on uniform color spaces, color difference equations, psychometric color terms”. Supplement No.2 to CIE publication No.15 (E.-1.3.1) 1971/ (TC-1.3.). Bureau Central de la CIE. Paris.
- C.I.E. (1995).** “Industrial colour-difference evaluation”. Publication no. 116. CIE Central Bureau, Vienna.
- Civille, G.V. y Liska, I.H. (1975).** ”Modifications and applications to foods of the General Foods sensory texture profile technique”. *Journal of Texture Studies*, 6 (1): 19-31.
- Clark, A.H. (1995).** Kinetics of demixing. En: *Biopolymer Mixtures*. Ed. por: Harding, S.E.; Hill, S.E. y Mitchell, J.R., Nottingham University Press, Nottingham, UK. Pp: 37–64.
- Clark, A.H. (1992).** “Gels and gelling”. En: *Physical chemistry of foods*. Ed. por: Schwartzberg, H.G. y Hartel R.W., Marcel Dekker, New York. Pp: 263–305.
- Clark, A.H. y Ross-Murphy, S.B. (1987).** “Structural and mechanical properties of biopolymer gels”. *Advance Polymer Science*, 83: 57-192.
- Comfort, S. y Howell, N.K. (2002).** “Gelation properties of soya and whey protein isolate mixtures”. *Food Hydrocolloids*, 16: 661–672.
- Coolong, T.W.; Randle, W.M. y Wicker, L. (2008).** “Structural and chemical differences in the cell wall regions in relation to scale firmness of three onion (*Allium cepa* L.) selections at harvest and during storage”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88 (7): 1277-1286.
- Costell, E. y Durán, L. (1975a).** “Medida de la textura de los Alimentos. I. Definición del atributo y bases para el desarrollo de los métodos de medida”. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos*, 15: 154-159.
- Costell, E. y Durán, L. (1975b).** “Medida de la textura de los Alimentos. II. Medida sensorial de la textura”. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos*, 15: 301-314.
- Costell, E. y Durán, L. (1981).** “El análisis sensorial en el control de calidad de los alimentos. I. Introducción”. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos*, 21 (1): 1-9.
- Costell, E. (1997).** “Reología de derivados de fruta”. *Fundamentos de reología. Los materiales viscoelásticos. Aplicaciones a las industrias alimentarias y químico-farmacéuticas. Tomo I.* Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP). Valencia.
- Cox, W.P. y Merz, E.H. (1958).** “Correlation of dynamic and steady flow viscosities”. *Journal of Polymer Science*, 28: 619–622.
- Craig, S.A.S.; Maningat, C.C.; Seib, P.A. y Hoseney, R.C. (1989).** “Starch paste clarity”. *Cereal Chemistry*, 66 (3): 173-182.
- Da Silva, J.A.L. y Rao, M.A. (1995).** “Rheology of structure development in high-methoxyl pectin/sugar systems”. *Food Technology*, 49(10): 70–73.
- Da Silva, J.A.L.; Pedro, M.S.; Oliveira, J.C. y Rao, M. A. (1997).** “Granule size distribution and rheological behavior of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersions”. *Journal Texture Studies*, 28:123–138.

- Dail, R.V. y Steffe, J.F. (1990a).** “Rheological characterization of crosslinked waxy maize starch solutions under low acid aseptic processing conditions using tube viscometry techniques”. *Journal of Food Science*, 55 (6): 1660-1665.
- Dail, R.V. y Steffe, J.F. (1990b).** “Dilatancy in starch solutions under low acid aseptic processing conditions”. *Journal of Food Science*, 55 (6):1764-1765.
- Dalgleish, D.G. y Morris, E.R. (1988).** “Interactions between carrageenans and casein micelles: electrophoretic and hydrodynamic properties of the particles”. *Food Hydrocolloids*, 2 (4): 311-320.
- Davis, E.A. y Gordon, J. (1984).** “Microstructural analyses of gelling systems”. *Food Technology*, 38 (5): 99-102, 104-106, 109.
- de Bont, P.W.; van Kempen, G.M.P. y Vreeker, R. (2002).** “Phase separation in milk protein and amylopectin systems”. *Food Hydrocolloids*, 16: 127–138.
- de Bont, P.W.; Luengo Hendriks, C.L.; van Kempen, G.M.P. y Vreeker, R. (2004).** “Time evolution of phase separating milk protein and amylopectin mixtures”. *Food Hydrocolloid*, 18:1023–1031.
- de Jong, S. y van de Velde, F. (2007).** “Charge density of polysaccharide controls microstructure and large deformation properties of mixed gels”. *Food Hydrocolloids*, 21(7): 1172-1187.
- De Vries, J.A. (1992).** “Interactions of starch and other hydrocolloids”. *Carbohydrates in the Netherlands* 8: 14–18.
- De Vries, J.A.; Rombouts, F.M.; Voragen, A.G.J. y Pilnik, W. (1982).** “Enzymatic degradation of apple pectins”. *Carbohydrate Polymers*, 2: 25-33.
- de Wit, J.N. (1998).** “Nutritional and functional characteristics of whey proteins in food products”. *Journal of Dairy Science*, 81 (3): 597-608.
- Dealy, J.M. (1982).** *Rheometers for molten plastics*. Ed. por: Van Nostrand, New York.. Pp: 255.
- Dealy, J.M. y Wissbrun, K.F. (1989).** *Melt Rheology and its Role in Plastic Processing: Theory and Applications*. Ed. por: Van Nostrand Reinhold, New York.
- DeFreitas, Z.; Sebranek, J.G.; Olson, D.G. y Carr, J.M. (1997).** “Carrageenan effects on salt-soluble meat proteins in model systems”. *Journal of Food Science*, 62: 539–543.
- del Valle, J.M.; Aranguiz, V. y Leon, H. (1998).** “Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue”. *Food Research International*, 31 (8): 557-569.
- Delgado, A.E. y Sun, D-W. (2001).** “Heat and mass transfer models for predicting freezing processes. A review”. *Journal of Food Engineering*, 47 (3): 157-174.
- Dervisoglu, M. y Kokini, J.L. (1986).** “Steady shear rheology and fluid mechanics of four semi-solid foods”. *Journal of Food Science*, 51 (3): 541-546, 625.
- Descamps, O.; Langevin, P. y Combs, D.H. (1986).** “Physical effect of starch/carrageenan interactions in water and milk”. *Food Technology*, 40 (4): 81-86, 88.

- Dickie, A.M. y Kokini, J.L. (1983).** “An improved model for food thickness from non-Newtonian fluid mechanics in the mouth”. *Journal of Food Science*, 48, 57–65.
- Dickinson, E. (1998).** “Stability and rheological implications of electrostatic milk protein–polysaccharide interactions”. *Trends in Food Science & Technology*, 9: 347–354.
- Dickinson, E.; Semenova, M.G.; Antipova, A.S. y Pelan, E.G. (1998).** “Effect of high-methoxy pectin on properties of casein-stabilized emulsions”. *Food Hydrocolloids*, 12 (4): 425–432.
- Dickinson, E. (1999).** “Caseins in emulsions: interfacial properties and interactions”. *International Dairy Journal*, 9 (3-6): 305–312.
- Diehl, K.C.; Hamann, D.D. y Whitfields, J.K. (1979).** “Structural failure in selected raw fruits and vegetables”. *Journal of Texture Studies*, 10: 371–400.
- Ding, P.; Pacek, A.W.; Frith, W.J.; Norton, I.T. y Wolf, B. (2005).** “The effect of temperature and composition on the interfacial tension and rheology of separated phases in gelatin/pullulan mixtures”. *Food Hydrocolloids*, 19: 567–574.
- Djabourov, M.; Leblond, J. y Papon, P. (1988).** “Gelatin of aqueous gelatin solutions, I: structural investigation”. *Journal of Physique France*, 49: 319–332.
- Dobies, M.; Kozak, M. y Jurga, S. (2004).** “Studies of gelation process investigated by fast field cycling relaxometry and dynamical rheology: the case of aqueous low methoxyl pectin solution”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 25: 188–193.
- Dolz, M. y Durán, L. (1997).** “Conceptos básicos de Reología”. *Curso: Fundamentos de reología. Los materiales viscoelásticos. Aplicaciones a las industrias alimentarias y químico-farmacéuticas. Tomo I. Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP). Valencia.*
- Dolz, M.; Hernández, M.J. y Delegido, J. (2006).** “Oscillatory measurements for salad dressings stabilized with modified starch, xanthan gum, and locust bean gum”. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 897–903.
- Doraiswamy, D.; Mujumdar, A.N.; Tsao, I.; Beris, A.N.; Danforth, S.C. y Metzner, A.B. (1991).** “The Cox–Merz rule extended: A rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress”. *Journal of Rheology*, 35: 647–685.
- Doublier, J.L. (1992).** “Viscoelastic properties of food gels”. En: *Viscoelastic properties of food*. Ed. por: Rao, M.A. y Steffe, J.F., Elsevier, London. Pp: 371–434.
- Doublier, J.L. y Cuvelier, G. (1996).** “Gums and hydrocolloids: Functional aspect”. En: *Carbohydrates in food*. Ed. por: Eliasson, A.C., Marcel Dekker Inc., New York .Pp: 283–318.
- Downey, G. (2002).** “Quality changes in frozen and thawed, cooked puréed vegetables containing hydrocolloids, gums and dairy powders”. *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 869–877.
- Downey, G. (2003).** “Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed puréed cooked potatoes: some introductory studies”. *International Journal of Food Science and Technology*, 38: 857–868.
- Drake, S.R.; Spayd, S.E.; and Thompson, J.B. (1981).** “The influence of blanching and freezing methods on the quality of selected vegetables”. *Journal of Food Quality*, 4: 271–278.

- Drohan, D.D.; Tziboula, A.; McNutty, D. y Horne, D.S. (1997).** "Milk protein–carrageenan interactions". *Food Hydrocolloids*, 11 (1): 101–107.
- Du Pont, M.S.; Kirby, A.R. y Smith, A.C. (1992).** "Instrumental and sensory tests of texture of cooked frozen French fries". *International Journal of Food Science & Technology*, 27 (3): 285-295.
- Dumitriu, S. y Chornet, E. (1997).** "Immobilization of xylanase in chitosan-xanthan hydrogels", *Biotechnology Progress*, 13: 539-545.
- Durán, L. (1997).** "Reología de alimentos sólidos y textura". *Fundamentos de reología. Los materiales viscoelásticos. Aplicaciones a las industrias alimentarias y químico-farmacéuticas. Tomo II.* Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP). Valencia.
- Durán, L. y Costell, E. (1982).** "Rheology of apricot puree: characterization of flow". *Journal of Texture Studies*, 13 (1): 43-58.
- Dutta, B. y Sastry, S.K. (1990).** "Velocity distributions of food particle suspensions in holding tube flow: Experimental and modeling studies on average particle velocities". *Journal of Food Science*, 55: 1448-1453.
- Dutta, D.; Dutta, A.; Raychaudhuri, U. y Chakraborty, R. (2006).** "Rheological characteristics and thermal degradation kinetics of beta-carotene in pumpkin puree". *Journal of Food Engineering*, 76 (4): 538-546.
- Dzuy, N.Q. y Boger, D.V. (1983).** "Yield stress measurement for concentrated suspensions". *Journal of Rheology*, 27(4): 321-349.
- Egelandsdal, B.; Fretheim, K. y Harbitz, O. (1986).** "Dynamic rheological measurements on heat-induced myosin gels: an evaluation of the method's suitability for the filamentous gels". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37 (9): 944-954.
- Eidam, D.; Kulicke, W.M.; Kuhn, K. y Stute, R. (1995).** "Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids". *Starch/ Starke*, 47: 378–384.
- Eipson, W.E. y Paulus, K. (1973).** "Investigations on some chemical constituents of potatoes and their influence on the behaviour during canning". *Potato Research*, 16: 270-284.
- Elliasson, A.C. (1986).** "Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches". *Journal of Texture Studies*, 17: 253–265.
- Elliasson, A.C. y Kim, H.R. (1992).** "Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments I. A rheological approach for evaluation of freeze-thaw stability". *Journal of Texture Studies*, 23: 279-295.
- Ellis, H.S.; Ring, S.G. y Whittam, M.A. (1989).** "A comparison of the viscous behavior of wheat and maize starch pastes". *Journal of cereal science*, 10 (1): 33-44.
- Ercan, S.N. y Dervisoglu, M. (1998).** "Study of the steady flow behaviour of hazelnut paste". *Journal of Food Process Engineering*, 21 (3): 181-190.
- Escher, F.; Rotach, P.; Schweingruber, P. y Solms, J. (1979).** "A modified method for determining the 'blue value index' of instant mashed potato products". *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 12 (1): 27-30.

Evans, I.D. y Haisman, D.R. (1979). “Rheology of gelatinised starch suspensions”. *Journal of Texture Studies*, 10 (4): 347-370.

Evans, I.D. y Lips, A. (1992). “Viscoelasticity of gelatinized starch dispersions”. *Journal of Texture Studies*, 23: 69–86.

Evans, R. y McHale, D. (1968). “Multiple forms of pectinesterase in limes and oranges”. *Phytochemistry*, 17: 1073-1075.

FAO (2008). <http://www.potato2008.org/>

Farahnaky, A.; Abbasi, A.; Jamalian, J. y Mesbahi, G. (2008). “The use of tomato pulp powder as a thickening agent in the formulation of tomato ketchup”. *Journal of Texture Studies*, 39 (2): 169-182.

Faria-Tischer, P.C.S., Nosedá, M.D., de Freitas, R.A., Sierakowski, M.R. y Duarte, M.E.R. (2006). “Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches”. *Carbohydrate Polymers*, 65: 49–57.

Farrer, D. y Lips, A. (1999). “On the self-assembly of sodium caseinate”. *International Dairy Journal*, 9 (3-6): 281-286.

Fasina, O.O.; Walter, W.M. Jr; Fleming, H.P. y Nada Simunovic, N. (2003). “Viscoelastic properties of restructured sweetpotato puree”. *International Journal of Food Science and Technology*, 38: 421–425.

Faulks, R.M. y Griffiths, N.M. (1983). “Influence of variety, site and storage on physical, sensory and compositional aspects of mashed potato”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 34 (9): 979-986.

Fellows, P.J. (2000). *Food processing technology: principles and practice*. 2nd ed. Ed. por: Woodhead Publishing. London.

Fennema, R.O.; Powrie, D.W. y Marth, E.H. (1973). “Low temperature preservation of food and living matter”. Ed. por: Marcel Dekker., New York, USA. Pp: 109–368.

Fennema, O.R. (1976). “Water and ice”. En: *Principles of food science. Part I. Food chemistry*. Ed. por: Fennema, O.R., Marcel Dekker Inc., New York, USA. Pp: 13-39

Fennema, O.R. (1989). “Freezing preservation of foods: Fundamental aspects”. *Proceedings 10th Biennial Congress of the South African Association of Food Science and Technology*, Durban, South Africa.

Ferguson, J. y Kembloski, Z. (1991). En: *Applied Fluid Rheology*. Ed. por: Elsevier Applied Science, London, UK. Pp: 31–115.

Fernández, P.P. (2006). “Congelación por alta presión: parámetros críticos del proceso y de calidad de los alimentos”. Tesis Doctoral. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid.

Fernández, P.P.; Martino, M.N.; Zaritzky, N.E.; Guignon, B. y Sanz, P.D. (2007). “Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at high pressure”. *Food Hydrocolloids*, 21 (4): 507-515.

- Ferrero, C. y Zaritzky, N.E. (2000).** "Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 2149–2158.
- Ferrero, C.; Martino, M. N. y Zaritzky, N. E. (1994).** "Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions". *Starch/Starke*, 46, 300–308.
- Ferry, J.D. (1980).** *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons Inc. New York.
- Figoni, P.I. y Shoemaker, C.F. (1981).** "Characterization of structure breakdown of foods from their flow properties". *Journal of Texture Studies*, 12 (3): 287-305.
- Finney, E.E. (1963).** "The viscoelastic behaviour of the potato, *solanum tuberosum*, under quasi-static loading". Tesis Doctoral. Michigan State University, East Lansing, Michigan.
- Finney, E.E. (1967).** "Dynamic elastic properties of some fruits during growth and development". *Journal of Agriculture Research*, 12: 249.
- Finney, E.E. (1969).** "To define texture in fruits and vegetables". *Agricultural Engineering*, 50: 462.
- Fischer, R.L. y Bennett, A.B. (1991).** "Cell wall structure and ripening-associated changes". En: *Role of Cell Wall Hydrolases in Fruit Ripening*. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 42: 675-681.
- Fischer, N. y Widder, S. (1997).** "How proteins influence food flavour". *Food Technology*, 51(1): 68–72.
- Fiszman, S.M. (1997).** "Propiedades mecánicas y textura de los alimentos". *Fundamentos de reología. Los materiales viscoelásticos. Aplicaciones a las industrias alimentarias y químico-farmacéuticas*. Tomo III. Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP). Valencia.
- Fiszman, S.M.; Pons, M. y Damasio, M.H. (1998).** "New parameters for instrumental texture profile analysis: instantaneous and retarded recoverable springiness". *Journal of Texture Studies*, 29 (5): 499-508.
- Fogarty, W.M. y Ward, O.P. (1972).** "Pectic substances and pectinolytic enzymes". *Process Biochemistry*, Agosto: 13-17.
- Foley, J. y Mulcahy, A.J. (1989).** "Hydrocolloid stabilisation and heat treatment for prolonging shelf life of drinking yoghurt and cultured buttermilk". *Irish Journal of Food Science and Technology*, 13 (1): 43-50.
- Ford, L.D.; Borwankar, R.; Martin, R. W. Jr. y Holcomb, D.N. (1997).** "Dressings and sauces". En: *Food emulsions*. Ed. por: Friberg, S.E. y Larsson, K., Marcel Dekker., New York. Pp: 361–412.
- Francis, F.J. y Clydesdale, F.M. (1975).** "Development of the CIE system". En: *Food colorimetry: Theory and applications*. Ed. por: AVI Publishing Co. Inc. Pp: 61-72.
- Freeman, M.; Jarvis, M.C. y Duncan, H.J. (1992).** "The textural analysis of cooked potato. 3. Simple methods for determining texture". *Potato Research*, 35: 103-109.
- Friedman, H.H.; Whitney, J.E. y Szczesniak, A.S. (1963).** "The Texturometer - A New Instrument for Objective Texture Measurement". *Journal of Food Science*, 28: 390–396.

- Fry, S.C. (1988).** En: *The growing plant cell wall: Chemical and metabolic analysis*. Ed. por: John Wiley & Sons, New York.
- Fu, J.T. y Rao, M.A. (2001).** "Rheology and structure development during gelation of low-methoxyl pectin gels: The effect of sucrose". *Food Hydrocolloids*, 15: 93–100.
- Fuchigami, M.; Miyazaki, K. y Hyakumoto, N. (1995a).** "Frozen carrots texture and pectic components as affected by low-temperature-blanching and quick freezing". *Journal of Food Science*, 60 (1): 132-136.
- Fuchigami, M.; Hyakumoto, N. y Miyazaki, K. (1995b).** "Programmed freezing affects texture, pectin composition and electron microscopic structures of carrots". *Journal of Food Science*, 60 (1):137-141.
- Fuchigami, M.; Ogawa, N. y Teramoto, A. (2002).** "Structural and textural quality of pressure-shift-frozen tofu (soybean curd) as affected by trehalose". *Innovative Food science and emerging Technologies*, 3: 139-147.
- Galazka, V.B.; Dickinson, E. y Ledward, D.A. (2001).** "Influence of high pressure processing on protein solutions and emulsions". *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5 (3/4): 182-187.
- Gao, Q.; Pitt, R.E. y Bartsch, J.A. (1989).** "Viscoelastic constitutive relations of the cell walls of apple and potato parenchyma". *Journal of Rheology*, 33: 233-256.
- García, P.; Brenes, M.; Romero, C. y Garrido, A. (1999).** "Colour and texture of acidified ripe olives in pouches". *Journal of Food Science*, 64 (2): 248-251.
- García-Ochoa, F. y Gómez, E. (1998).** "Mass transfer coefficient in stirred tank reactors for xanthan solutions". *Biochemical Engineering*, J.1: 1-10.
- García-Ochoa, F.; Santos, V.E. y Alcon, A. (1997).** "Xanthan gum production in a laboratory aerated stirred tank bioreactor". *Chemical and Biochemical Engineering Journal*, 11, 69-74.
- García-Ochoa, F.; Santos, V.E.; Casas, J.A. y Gomez, E. (2000).** "Xanthan gum : Production, recovery, and properties". *Biotechnology Advances*, 18: 549-579.
- García-Viguera, C.; Zafrilla, P.; Romero, F.; Abellan, P.; Artes, F. y Tomas-Barberan, F.A. (1999).** "Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature". *Journal of Food Science*, 64 (2): 243-247.
- Garza, S.; Ibarz, A.; Pagan, J. y Giner, J. (1999).** "Non-enzymatic browning in peach puree during heating". *Food Research International*, 32 (5): 335-343.
- Gaudin, S.; Lourdin, D.; Le Botlan, D.; Ilari, J.L. y Colonna, P. (1999).** "Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films". *Journal of Cereal Science*, 29: 273-284.
- Giannouli, P. y Morris, E. R. (2003).** "Crigelation of xanthan". *Food Hydrocolloids*, 17: 495–501.
- Gil, M.J. (1991).** "Estudio del efecto de la fricción, dimensión de las muestras y velocidades de deformación en ensayos de compresión uniaxial de alimentos sólidos". Tesis Doctoral. E.T.S.I. Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.

- Gilsenan, P.M.; Richardson, R.K. y Morris, E.R. (2000).** “Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin”. *Carbohydrate Polymers*, 41: 339–349.
- Glicksman, M. (1969).** “Rheology, Texture and Gums”. En: *Gum technology in the food industry*. Chapter 3. Ed. por: Academic Press, New York and London. Pp: 56–93.
- Godshall, M.A. (1997).** “How carbohydrates influence food flavour”. *Food Technology*, 51: 63–67.
- Gómez-Díaz, D. y Navaza, J.M. (2004).** “Rheology of food stabilizers blends”. *Journal of Food Engineering*, 64: 143–149.
- Gómez-Díaz, D., Navaza, J.M. y Quintans-Riveiro, L.C. (2006).** “Rheological behaviour of Galician honeys”. *European Food Research and Technology*, 222: 439–442.
- Gonçalves, M.P.; Torres, D.; Andrade, C.T.; Azero, E.G. y Lefebvre, J. (2004).** “Rheological study of the effect of Cassia javanica galactomannans on the heat-set gelation of a whey protein isolate at pH 7”. *Food Hydrocolloids*, 18 (2): 181-189.
- González-Martínez, G.; Gekas, V.; Sommarin, M.; Tornberg, E. y Sjöholm, I. (2003).** Thermal deactivation kinetics of the potato cell membrane H⁺-ATPase - an in vitro study towards a better understanding of the mass transport phenomena at cell level during foodstuff processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, enviado para su publicación.
- González-Martínez, G.; Ahrne, L.; Gekas, V. y Sjöholm, I. (2004).** “Analysis of temperature distribution in potato tissue during blanching and its effect on the absolute residual pectin methylesterase activity”. *Journal of Food Engineering*, 65 (3): 433-441.
- Goto, H. y Kuno, H. (1982).** “Flow of suspensions containing particles of two different sizes through a capillary tube”. *Journal of Rheology*, 26 (4): 387-398.
- Graessley, W.W. y Segal, L. (1969).** “Flow behavior of polystyrene systems in steady shearing flow”. *Macromolecules*, 2:49-57.
- Griffith, D.L. y Rao, V.N.M. (1978).** “Flow characteristics of non-Newtonian foods utilizing a low-cost rotational viscometer”. *Journal of Food Science*, 43 (6): 1876-1877.
- Grinberg, V. y Tolstoguzov, V.B. (1997).** “Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions”. *Food Hydrocolloids*, 11(2): 145–158.
- Grinsrod, J. y Nickerson, T.A. (1968).** “Effect of various gums on skim milk and purified milk proteins”. *Journal of Dairy Science*, 51: 834-841.
- Grosso, C.R.F. y Rao, M.A. (1998).** “Dynamic rheology of structure development in low-methoxyl pectin + Ca²⁺ + sugar gels”. *Food Hydrocolloids*, 12: 357–363.
- Guerrero, S.N. y Alzamora, S.M. (1997).** “Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behaviour of fruit purees - I. Banana puree”. *Journal of Food Engineering*, 33 (3-4): 239-256.
- Guerrero, S.N. y Alzamora, S.M. (1998).** “Effect of pH, Temperature and Glucose Addition on Flow Behaviour of Fruit Purees: II. Peach, Papaya and Mango Purées”. *Journal of Food Engineering*, 37: 77-101.

Guerrero, S.N.; Gerschenson, L.N. y Alzamora, S.M. (1996). “Rheology of tropical fruit purees (papaya and banana). Effect of water activity, pH, temperature and glucose content” En: IFT annual meeting: book of abstracts. ISSN 1082-1236. Pp: 89.

Gunasekaran, S. y Ak, M.M. (2000). “Dynamic oscillatory shear testing of foods-selected applications”. Trends in Food Science and Technology, 11: 115–127.

Gunawan, M.I. y Barringer, S A. (2000). “Green color degradation of blanched broccoli (*Brassica oleracea*) due to acid and microbial growth”. Journal of Food Processing and Preservation, 24: 253–263.

Guo, M.R.; Fox, P.F.; Flynn, A. y Mahammad, K.S. (1989). “Heat-induced changes in sodium caseinate”. Journal of Dairy Research, 56: 503-512.

Gutschmidt, J. (1968). “Principles of freezing and low temperature storage with particular reference to fruit and vegetables”. En: Low Temperature Biology of Foodstuffs. Ed. por: Hawthorn, J. Y Rolfe, E.J., Pergamon Press, Inc. Long Island City, NY. Pp: 299–318.

Hadziyev, D. y Steele, L. (1979). “Dehydrated mashed potatoes-chemical and biochemical aspects”. Advances in Food Research, 25: 55-136.

Hansen, P.M.T. (1968). “Stabilization of κ -casein by carrageenan”. Journal of Dairy Science, 51: 192–195.

Harada, T.; Tirtohusodo, H. y Paulus, K. (1985a). “Influence of the composition of potatoes on their cooking kinetics”. Journal of Food Science, 50: 463-468.

Harada, T.; Tirtohusodo, H. y Paulus, K. (1985b). “Influence of temperatura and time on cooking kinetics of potatoes”. Journal of Food Science, 50: 459-462.

Harada, T. y Paulus, K. (1986). “Analytical methods to characterize the cooking behaviour of potatoes”. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 19: 39-43.

Harada, T. y Paulus, K. (1987). “Effects of cooking treatment on the texture of root vegetables”. Agricultural and Biological Chemistry, 51 (3): 837-844.

Harnanan, S.W.; Tejinder, S. y Bains, G.S. (2001). “Effect of processing, preservation and storage on rheology of guava pulp”. Journal of Texture Studies, 32 (4): 271-284.

Harper, J.C. y El Sahrigi, A.F. (1965). “Rheological behavior of tomato concentrates”. Journal of Food Science, 30: 470-476.

Harrison, L. y Cunningham, F. (1985). “Factors influencing the quality of mayonnaise: a review”. Journal of Food Quality, 8: 1–20.

Hegedusic, V.; Lovric, T. y Parmac, A. (1993). “Influence of phase transition (freezing and thawing) on thermophysical and rheological properties of apple puree-like products”. Acta Alimentaria, 22 (4): 337-349.

Henika, R.G. (1982). “Use of response-surface methodology in sensory evaluation”. Food Technology, 36 (11): 96-101.

Hennoek, M.; Rahalkar, R. R. y Richmond, P. (1984). “Effect of xanthan gum upon the rheology and stability of oil–water emulsions”. Journal of Food Science, 49: 1271–1274.

- Hermansson, A.M. (1997).** "Biopolymer Microstructure and Rheology". The International Symposium on Food Rheology and Structure. ETH Zurich.
- Hermansson, A.M.; Erikson, E. y Jordansson, E. (1991).** "Effects of potassium, sodium and calcium on the microstructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels". Carbohydrate Polymers, 16: 297-320.
- Hermansson, A.M. (1975).** "Functional properties of proteins for foods-flow properties". Journal of Texture Studies, 5 (4): 425-439.
- Hermansson, A.M. (1995).** "The importance of biopolymers in structure engineering". En: Food Colloids and Macromolecules. Ed. por: Dickinson, E. y Lorient, D., The Royal Society of Chemistry. Cambridge, U.K. Pp: 321-327.
- Hermansson, A.M. y Svegmarm, K. (1996).** "Developments in the understanding of starch functionality". Trends in Food Science & Technology, 7(11): 345-353.
- Hernández, E.; Chen, C.S.; Johnson, I. y Carter, R.D. (1995).** "Viscosity changes in orange juice after ultra-filtration and evaporation". Journal of Food Engineering, 25(3): 387-396.
- Herschel, W.H. y Bulkley, R. (1926).** "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzol-Lösungen". Kolloid Zeitschrift, 39: 291-300.
- Hines, M.E. y Foegeding, E.A. (1993).** "Interactions of alpha-lactalbumin and bovine serum albumin with beta-lactoglobulin in thermally induced gelation". Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41: 341-346.
- Hill, M.A.; Baneke, J.C.H. y Glew, G. (1977).** "Taste panel evaluation of four precooked foods processed by three methods". Voeding, 38 (10): 528-535.
- Hirashima, M.; Takahashi, R. y Nishimari, K. (2004).** "Effects of citric acid on the viscoelasticity of corn starch pastes". Journal of Agriculture and Food Chemistry, 52: 2929-2933.
- Hoefler, A.C. (2004).** En: Hydrocolloids. Ed. por: Eagan Press. Minnesota, USA. Pp: 55-65.
- Hoff, J.E. (1972).** "Starch "Swelling Pressure" of cooked potatoes". Journal of Agriculture and Food Chemistry, 20: 1283-1284.
- Holdsworth, S.D. (1969).** "Processing of non-Newtonian foods". Process Biochemistry, 4(10), 15-21, 23.
- Holdsworth, S.D. (1971).** "Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products". Journal of Texture Studies, 2: 393-418.
- Holdsworth, S.D. (1993).** "Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review". Trans. I Chem E, Part C, 71:139-179.
- Holt, C. (2000).** "Molecular basis of whey protein food functionalities". Australian Journal of Dairy Technology, 55 (2): 53-55.
- Hood, L.F. y Allen, J.E. (1977).** "Ultrastructure of carrageenan-milk sols and gels". Journal of Food Science, 42 (4): 1062-1065.

Hopkins, S. y Gormley, R. (2000). “Rheological properties of pastes and gels made from starch separated from different potato cultivars. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33: 388–396.

Houska, M.; Valentova, H.; Novotna, P.; Strohalm, L.; Sestak, J. y Pokorny, J. (1998). “Shear rates during oral and nonoral perception of viscosity of fluid foods”. *Journal of Texture Studies*, 29: 603-615.

Howard, L.R.; Burma, P.; Wagner, A.B. (1997). “Firmness and cell wall characteristics of pasteurized jalapeño pepper rings as affected by preheating and storage”. *Journal of Food Science*, 62 (1): 89-92, 112.

Huang, H.T. y Bourne, M.C. (1983). “Research note Kinetics of Thermal Softening of Vegetables”. *Journal of Texture Studies*, 14: 1-9.

Hughes, J.C.; Faulks, R.M. y Grant, A. (1975). “Texture of cooked potatoes: relationship between the compressive strength of cooked potato discs and release of pectic substances”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 26: 731-738.

Hunt, R.W.G. (1991). En: *Measuring color*. 2nd ed. Ed. por: Ellis Horwood. Chicester, UK. Pp: 145–147.

İbanoğlu, E. (2002). “Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic”. *Journal of Food Engineering*, 52: 273–277.

Ibarz, A.; Pagan, J. y Garza, S. (1999). “Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures”. *Journal of Food Engineering*, 39 (4): 415-422.

Ibarz, A.; Pagan, J. y Garza, S. (2000). “Kinetic models of non-enzymatic browning in apple puree”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (8): 1162-1168.

Ibarz, A.; Garvin, A. y Costa, J. (1996). “Rheological behavior of sloe (*Prunus Spinosa*) fruit juices”. *Journal of Food Engineering*, 27: 423-430.

Ibarz, A.; Giner, J.; Pagan, J.; Gimeno, V. y Garza, S. (1995). “Rheological behavior of kiwi fruit juice concentrates”. *Journal of Texture Studies*, 26 (2): 137-145.

Icier, F.; Yildiz, H. y Baysal, T. (2006). “Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree”. *Journal of Food Engineering*, 74 (3): 424-429.

IIR Guides. (2006). En: *Recomendations for the Processing and Handling of Frozen Foods*. 4th Edition. Ed. por: Leif Bogh-Sorensen. International Institute of Refrigeration (IIR) 177, Bd Malesherbes-75017 Paris France. Pp:10.

Imeson, A. (2000). “Carrageenan”. En: *Handbook of Hydrocolloids*. Ed. por: GO Phillips, P.W., Boca Raton, CRC Press. Pp: 87-102.

Ipsen, R.; Otte, J.; Dominguez, E. y Qvist, K.B. (2000). “Gelation of whey protein induced by proteolysis or high pressure treatment”. *Australian Journal of Dairy Technology*, 55 (2): 49-52.

Ipsen, R. (1995). “Mixed gels made from protein and kappa-carrageenan”. *Carbohydrate Polymers*, 28: 337–339.

- Iseki, T.; M. Takahashi, M.; Hattori, H.; Hatakeyama, T. y Hatakeyama, H. (2001).** "Viscoelastic properties of xanthan gum hydrogels annealed in the sol state". *Food Hydrocolloids*, 15: 503-506.
- Ismail, N. y Revathi, R. (2006).** "Studies on the effects of blanching time, evaporation time, temperature and hydrocolloid on physical properties of chili (*Capsicum annum* var kulai) puree". *LWT*, 39: 91-97.
- ISO 5492 (1992).** "Sensory analysis vocabulary".
- Jackmam, R.L. y Stanley, D.W. (1995).** "Perspectives in the textural evaluation of plant foods". *Trends in Food and Technology*., 6:187-194.
- Jahaniaval, F.; Kakuda, Y.; Abraham, V. y Marcone, M.F. (2000).** "Soluble protein fractions from pH and heat treated sodium caseinate: physicochemical and functional properties". *Food Research International*, 33: 637-647.
- Jane, J.; Kasemsuwan, T.; Chen, J.F. y Juliano, B.O. (1996).** "Phosphorus in rice and other starches". *Cereal Foods World*, 41 (11): 827-832.
- Jankowski, T. (1992).** "Influence of starch retrogradation on the texture of cooked potato tuber". *International Journal of Food Science and Technology*., 27, 637-642.
- Jansson, P.E.; Kenne, L. y Lindberg, B. (1975).** "Structure of extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*". *Carbohydrate Research*, 45: 275-282.
- Jarvis, M.C. (1984).** "Structure and properties of pectin gels in plant cell walls". *Cell EnViron.*, 7: 153-164.
- Joslyn, M.A. (1966).** "The freezing of fruits and vegetables". En: *Cryobiology*. Meryman, H.T., Academic Press, New York. Pp: 565-607.
- Jul, M. (1982).** "The intricacies of their freezer chain". *International Journal of Refrigeration*, 5 (4): 226-250.
- Jul, M. (1984).** "Quality changes during freezer storage". En: *The Quality of Frozen Foods*. Ed. por: Jul, M., Academic Press, Inc., London. Pp: 44-79.
- Kajuna, S.T.A.R.; Bilanski, W.K. y Mittal, G.S. (1995).** "Colour control in bananas and plantains in storage". *ASAE Publication*, 1-95: 601-608.
- Kalichevsky, M.T.; Knorr, D. y Lillford, P.J. (1995).** "Potencial food applications of high-pressure effects on ice-water transition". *Trends in Food Science & Tecnology*, 6: 253-259.
- Kampf, N. y Nussinovitch, A. (1997).** "Rheological characterization of kappa-carrageenan soy milk gels". *Food Hydrocolloids*, 11 (3): 261-269.
- Kang, K. S. y Petitt, D. J. (1993).** "Xanthan, gellan welan and rhamsan". En: *Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives*, 3rd ed. Ed. por: Whistler, R.L. y BeMiller, J.N., Academic Press Inc. New York and London. Pp: 343-397.
- Karel, M.; Fennema, O.R. y Lund, D.B. (1975).** *Principles of Food Science Part II-Physical Principles of Food Preservation*. Marcel Dekker Inc.

Karim, A.A.; Norziah, M.H. y Seow, C.C. (2000). “Methods for the study of starch retrogradation”. *Food Chemistry*, 71: 9–36.

Kasapis, S.; Morris, E.R.; Norton, I.T. y Clark, A.H. (1993). “Phase equilibria and gelation in gelatin/maltodextrin systems. IV. Composition-dependence of mixed-gel moduli”. *Carbohydrate Polymers*, 21 (4): 269-276.

Katsaboxakis, K.Z. (1984). “The influence of the degree of blanching on the quality of frozen vegetables”. En: *Thermal Processing and Quality of Foods*. Ed. por: Zeuthen, P.; Cheftel, J.C.; Eriksson, C.; Jul, M.; Leniger, H.; Linko, P. y Varela, G., Elsevier Applied Science, London. Pp: 559-565.

Katzbauer, B. (1998). “Properties and applications of xanthan gum”. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 81-84.

Kazami, D.; Tsuchiya, T.; Kobayashi, Y. y Ogura, N. (2000). “Effect of storage temperature on quality of potato tubers”. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology*, 47(11): 851–856.

Keetels, C.J.A.M.; van Vliet, T. y Walstra, P. (1996). “Gelation and retrogradation of concentrated starch systems. III. Effect of concentration and heating temperature”. *Food Hydrocolloids*, 10 (3): 363-368.

Keijbets, M.J.H. (1974). “Pectic substances in the cell wall and the intercellular cohesion of potato tuber tissue during cooking”. WAU dissertation n° 599. Pudoc, Wageningen, The Netherlands.

Keijbets, M.J.H. y Pilnik, W. (1974). “ β -Elimination of pectin in the presence of anions and cations”. *Carbohydrate Research*, 33: 359- 362.

Kelco. (1994). Xanthan gum natural biogum for scienti@c water control (5th ed.). USA.

Keogh, K.M.; Lainé, K.I. y O'Connor, J.F. (1995). “Rheology of sodium caseinate-carragenaans mixtures”. *Journal of Texture Studies*, 26: 635-652.

Kertesz, S.L. (1951). En: *The pectic substances*. Ed. por: Interscience Publishers, New York.

Khan, A.A. y Vincent, J.F.V. (1993). “Compressive stiffness and fracture properties of apple and potato parenchyma”. *Journal of Texture Studies*, 24: 423-435.

Kim, C. y Yoo, B. (2006). “Rheological properties of rice starch–xanthan gum mixtures”. *Journal of Food Engineering*, 75: 120–128.

Kim, H.J.; Choi, Y.M.; Yang, T.C.S.; Taub, I. A.; Tempest, P.; Skudder, P.; Tucker, G. y Parrot, D.L. (1996). Validation of ohmic heating for quality enhancement of food products. *Food Technology*, 50(5): 253-261.

Kim, Y.S.; Wiesenborn, D.P.; Orr, P.H. y Grant, L.A. (1995). “Screening potato starch for novel properties using differential scanning calorimetry”. *Journal of Food Science*, 60 (5): 1060-1065.

Kimball, D.A. (1991). “Pectinase enzymes”. En: *Citrus processing: Quality Control and Technology*. Ed. por: Van Nostrand Reinhold, New York. Pp: 121–123.

- Koch, H.; Seyderhelm, I.; Wille, P.; Kalichevsky, M.T. y Knorr, D. (1996).** "Pressure-shift freezing and its influence on texture, colour, microstructure and rehydration behaviour of potato cubes". *Nahrung-Food*, 40 (3): 125-131.
- Kokini, J.L. y Dickie, A. (1981).** "An attempt to identify and model transient viscoelastic flow in foods". *Journal of Texture Studies*, 12 (4): 539-557.
- Koksoy, A. y Kilic, M. (2004).** "Use of hydrocolloids in textural stabilization of a yoghurt drink, ayran". *Food Hydrocolloids*, 18: 593-600.
- Konstance, R.P. y Strange, E.D. (1991).** "Solubility and viscous properties of casein and caseinates". *Journal of Food Science*, 56 (2): 556-559.
- Kossovitsa, C.; Navab, M.; Chang, C.M. y Livingston, G.E. (1973).** "A comparison of chilled-holding vs. frozen storage on quality and wholesomeness of some prepared foods". *Journal of Food Science*, 38: 901-902.
- Kozempel, M.F. (1988).** "Modeling the kinetics of cooking and precooking potatoes". *Journal of Food Science*, 53 (3): 753-755.
- Kramer, A. y Twigg, B.A. (1970).** En: *Quality control for the food industry*, vol. 1. Ed. por: AVI Publishing Co., Westport, Conn.
- Kramer, A. (1973).** En: *Texture measurements of food*. Ed. por: Kramer, A. y Szczesniak, D., Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland.
- Kravtchenko, T.P.; Parker, A. y Trespoey, A. (1995).** "Colloidal stability and sedimentation of pectin-stabilised acid milk drinks". En: *Food macromolecules and colloids*. Ed. por: Dickinson, E. y Lorient, D., The Royal Society of Chemistry, Cambridge. Pp: 349-355.
- Kraynik, A.M. y Schowalter, W.R. 1981.** "Slip at the wall and extrudate roughness with aqueous solutions of polyvinylalcohol and sodium borate". *Journal of Rheology*, 25: 95.
- Krokida, M.K.; Kiranoudis, C.T. y Maroulis, Z.B. (1999).** "Viscoelastic behaviour of dehydrated products during rehydration". *Journal of Food Engineering*, 40 (4): 269-277.
- Krokida, M.K. y Maroulis, Z.B. (2000).** "The effect of drying methods on viscoelastic behaviour of dehydrated fruits and vegetables". *International Journal of Food Science and Technology*, 35 (4): 391-400.
- Krokida, M.K. y Maroulis, Z.B. (2001).** "Structural properties of dehydrated products during re-hydration". *International Journal of Food Science and Technology*, 36 (5): 529-538.
- Krumel, K.L. y Sarkar, N. (1975).** *Flow properties of gums useful to the food industry*. *Food Technology*, 29 (4): 36-44.
- Kyereme, M.; Hale, S. y Farkas, B.E. (1999).** "Modeling the temperature effect on the flow behavior of sweet potato puree". *Journal of Food Process Engineering*, 22: 235-247.
- Lai, V.M.F.; Huang, A.L. y Lii, C.Y. (1999).** "Rheological properties and phase transition of red algal polysaccharides-starch composites". *Food Hydrocolloids*, 13: 409-418.
- Laborde, L.F. y Padilla-Zakour, O.I. (2003).** "Application of low temperature heat treatments before retorting improves the quality of canned potatoes". *Journal of Food Processing Preservation*, 27: 195-212.

Lalande, M.; Leuliet, J.C. y Maingonnat, J.F. (1991). "HTST processing of viscous liquid foods". En: *Processing and quality of foods*, vol. 1. Ed. por: Zeuthen, P. y col., Elsevier. New York. Pp: 123-127.

Lamberti, M.; Geiselmann, A.; Conde-Petit, B. y Escher, F. (2004). "Starch transformation and structure development in production and reconstitution of potato flakes". *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37: 417-427.

Langendorff, V.; Cuvelier, G.; Launay, B. y Parker, A. (1997). "Gelation and flocculation of casein micelle/carrageenan mixtures". *Food Hydrocolloid*, 11 (1): 35-40.

Langendorff, V.; Cuvelier, G.; Michon, C.; Launay, B.; Parker, A. y de Kruif, C.G. (2000). "Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan/milk mixtures". *Food Hydrocolloids*, 14 (4): 273-280.

Lapasin, R. y Pricl, S. (1995). "Rheology of polysaccharide systems". En: *Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications*. Ed. por: Blackie Academic and Professional, Glasgow. Pp: 250-494.

Larson, R.G. (1985). "Constitutive relationships for polymeric materials with power-law distributions of relaxation times". *Rheological Acta*, 24: 327-334.

Lasztity, R.; Sebök, A. y Major, J. (1992). "Textural properties of fruits and vegetables and their changes during freezing and storage at low temperature". *Periódica Polytechnica Ser. Chemical Engineering*, 36 (4): 225-238.

Lau, J.M.; McNeil, M.; Darvill, A.G. y Albersheim, P. (1985). "Structure of the backbone of rhamnogalacturonan I, a pectic polysaccharide in the primary cell walls of plants". *Carbohydrate Research*, 137: 111-125.

Lee, S.Y.; Luna-Guzman, I.; Chang, S.; Barrett, D.M. y Guinard, J.X. (1999). "Relating descriptive analysis and instrumental texture data of processed diced tomatoes". *Food Quality and Preference*, 10 (6): 447-455.

Lee, C.Y.; Bourne, M.C. y Van Buren, J.P. (1979). "Effect of blanching treatments on the firmness of carrots". *Journal of Food Science*, 44: 615-616.

Lee, H.C. y Brant, D.A. (2002a). "Rheology of concentrated isotropic and anisotropic xanthan solutions. 1. A rodlike low molecular weight sample". *Macromolecules*, 35: 2212-2222.

Lee, H.C. y Brant, D.A. (2002b). "Rheology of concentrated isotropic and anisotropic xanthan solutions. 2. A semiflexible wormlike intermediate molecular weight sample". *Macromolecules*, 35: 2223-2234.

Lee, J.J. y Singh, R.K. (1991). "Process parameter effects on particle residence time in a vertical scraped surface heat exchanger". *Journal of Food Science*, 56: 869-870.

Lee, J. H. y Singh, R.K. (1993). "Residence time distribution characteristics of particle flow in a vertical scraped surface heat exchanger". *Journal of Food Engineering*, 18: 413-424.

Lee, K.Y.; Kim, Y.R.; Park, K.H. y Lee, H.G. (2006). "Effects of glucanotransferase treatment on the thermo-reversibility and freeze-thaw stability of a rice starch gel". *Carbohydrate Polymers*, 63: 347-354.

- Leung, H.K.; Barron, F.H. y Davis, D.C. (1983).** "Textural and Rheological Properties of Cooked Potatoes". *Journal of Food Science*, 48: 1470-1474.
- Levine, H. y Slade, L. (1989).** "A Food Polymer science approach to the practice of cryostabilization technology". *Comments Agric. Food Chemistry*, 1: 315-396.
- Li, B. y Sun, D-W. (2002).** "Novel methods for rapid freezing and thawing of foods-a review". *Journal of Food Engineering*, 54: 175-182.
- Li, J.Y. y Yeh, A.I. (2001).** "Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches". *Journal of Food Engineering*, 50 (3): 141-148.
- Liao, H.J.; Okechukwu, P.E.; Damodaran, S. y Rao, M.A. (1996).** "Rheological and calorimetric properties of heated corn starch soybean protein isolate dispersions". *Journal of Texture Studies*, 27 (4): 403-418.
- Liao, H.J.; Taitnakul, J. y Rao, M.A. (1999).** "Superposition of complex viscosity curves during gelatinization of starch dispersion and dough". *Journal of Food Process Engineering*, 22: 215-234.
- Liehr, M. y Kulicke, W.M. (1996).** "Rheological examination of the influence of hydrocolloids on the freeze-thaw stability of starch gels". *Starch/Staerke*, 48 (2): 52-57.
- Lieske, B. y Konrad, G. (1994).** "Thermal modification of sodium caseinate. 1. Influence of temperature and pH on selected physico-chemical and functional properties". *Milchwissenschaft*, 49 (1): 16-20.
- Lim, T.; Uhl, J.T. y Prud'homme, R.K. (1984).** "Rheology of selfassociating concentrated xanthan solutions". *Journal of Rheology*, 28: 367-379.
- Linehan, D.J. y Hughes, J.C. (1969).** "Texture of cooked potato II: relationships between intercellular adhesion and chemical composition of tuber". *Journal of the Science of Food and Agricultural*, 20: 113.
- Linehan, D.J.; Stooke, C.E. y Hughes, J.C. (1968).** "The importance of cell size in influencing the texture of the cooked potato. I. Preliminary observations". *European association for potato research*, 11 (4): 221-225.
- Lo, C.T. y Ramsden, L. (2000).** "Effects of xanthan and galactomannan on the freeze/thaw properties of starch gels". *Nahrung*, 44 (3): 211-214.
- Löfgren, C.; Guillotin, S.; Evenbratt, H.; Schols, H. y Hermansson, A.-M. (2005).** "Effects of calcium, pH and blockiness on kinetic rheological behaviour of HM pectin gels". *Biomacromolecules*, 6 (2): 646-652.
- Löfgren, C.; Guillotin, S. y Hermansson, A.-M. (2006).** "Microstructure and kinetic rheological behavior of amidated and non-amidated LM pectin gels". *Biomacromolecules*, 7 (1): 114-121.
- Loisel, C.; Tecante, A.; Cantoni, P. y Doublier, J.L. (2000).** "Effect of temperature on the rheological properties of starch/carrageenan mixtures". En: *Gums and stabilisers for the food industry-10*. Ed. por: Williams, P.A. y Phillips, G.O., Royal Society of Chemistry, Cambridge. Pp: 181-187.

Lootens, D.; Capel, F.; Durand, D.; Nicolai, T.; Boulenguer, P. y Langendorff, C. (2003). Influence of pH, Ca^{2+} concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin". *Food Hydrocolloids*, 17: 237-244.

Lopes da Silva, J.A.; Goncalves, M.P. y Rao, M.A. (1993). "Viscoelastic behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions". *Journal of Food Engineering*, 18 (3): 211-228

Lopes da Silva, J.A.; Goncalves, M.P. y Rao, M.A. (1994). "Influence of temperature on the dynamic and steady-shear rheology of pectin dispersions". *Carbohydrate Polymers*, 23 (2): 77-87.

Lopes da Silva, J.A.; Goncalves, M.P. y Rao, M.A. (1995). "Kinetics and thermal behaviour of the structure formation process in HMP/sucrose gelation". *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(1): 25-32.

Lopes da Silva, J.A.; Santos, D.M.J.; Freitas, A.; Brites, C. y Gil, A.M. (2007). "Rheological and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Study of the Hydration and Heating of Undeveloped Wheat Doughs". *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55: 5636-5644.

Lucey, J.A.; Tamehana, M.; Singh, H. y Munro, P.A. (1999). "Stability of model acid milk beverage: effect of pectin concentration, storage temperature and milk heat treatment". *Journal of Texture Studies*, 30 (3): 305-318.

Lund, D.B. (1975). "Effects of blanching, pasteurization and sterilization on nutrient". En: *Nutritional evaluation of food processing*. Ed. por: Harris, R.S. y Karmas, E., AVI Publishing. New York. Pp: 205-240.

Lundin, L. y Hermansson, A.M. (1998). "Multivariate analysis of the influences of locust beam gum, as-casein, k-casein on viscoelastic properties of Na-k-carrageenan gels". *Food Hydrocolloids*, 12: 175-187.

Luyten, H.; Vanvliet, T. y Walstra, P. (1992). "Comparison of various methods to evaluate fracture phenomena in food material". *Journal of Texture Studies*, 23: 245-266

Lynch, M.G. y Mulvihill, D.M. (1994). "The influence of caseins on the rheology of iota-carrageenan gels". *Food Hydrocolloids*, 8 (3/4): 317-329.

Lyon, D.H.; McEwan, J.A.; Taylor, J.M. y Reynolds, M.A. (1988). "Sensory quality of frozen Brussels sprouts in a time-temperature tolerance study". *Food quality and Preference*, 1(1): 37-41.

Lyons, D.W.; Hatcher, J.D. y Sunderland, J.E. (1972). "Drying of a porous medium with internal heat generation". *International Journal of Heat Mass Transfer*, 15(5): 897-905.

Ma, L. y Barbosa-Canovas, G.V. (1996). "Simulating viscoelastic properties of selected food gums and gum mixture using a fractional derivative model". *Journal of Texture Studies*, 27: 307-325.

Ma, L. y Barbosa-Canovas, G.V. (1997). "Viscoelastic properties of xanthan gels interacting with cations". *Journal of Food Science*, 62 (6): 1124-1128.

Maceiras, R.; Álvarez, E. y Cancela, M.A. (2007). "Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking". *Journal of Food Engineering*, 80 (3): 763-769.

- Mandala, I.G. (2005).** “Physical properties of fresh and frozen stored, microwave-reheated breads, containing hydrocolloids”. *Journal of Food Engineering*, 66:291–300.
- Mandala, I.G.; Palogou, E.D. y Kostaropoulos, A.E. (2002).** “Influence of preparation and storage conditions on texture of xanthan–starch mixtures”. *Journal of Food Engineering*, 53: 27–38.
- Mandala, I.G.; Savvas, T.P. y Kostaropoulos, A.E. (2004).** “Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce”. *Journal of Food Engineering*, 64: 335–342.
- Manners, D.J. y Matheson, N.K. (1981).** “The fine structure of amylopectin”. *Carbohydrate Research*, 90: 99–110.
- Marcotte, M.; Taherian-Hoshahili, A.R. y Ramaswamy, H.S. (2001a).** “ Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature”. *Food Research International*, 34: 695-703.
- Marcotte, M.; Taherian-Hoshahili, A.R.; Trigui, M. y Ramaswamy, H.S. (2001b).** “Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids”. *Journal of Food Engineering*, 48: 157-167.
- Marti, J.L. y Aguilera, J.M. (1991).** “Efecto de la velocidad de congelación en las características mecánicas y microestructurales del arándano y de la mora silvestre”. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos*, 31 (4): 493-502.
- Martino, M.N.; Otero, L.; Sanz, P.D. y Zaritzky, N.E. (1998).** “Size and location of ice crystals in pork frozen by high-pressure-assisted freezing as compared to classical methods”. *Meat Science*, 50 (3): 303-313.
- Mas, R. y Magnin, A. (1997).** “Experimental validation of steady shear and dynamic viscosity relation for yield stress fluids”. *Rheological Acta*, 36: 49–55
- Mazurkiewicz, J.; Rebilas, K. y Tomasik, P. (2006).** “Interactions of dextrans with monosaccharides and sugar alcohols”. *Food Hydrocolloids*, 20: 21–23.
- McCoy, S.C.; Zuritz, C.A. y Sastry, S.K. (1987).** “Residence time distribution of simulated particles in a holding tube”. *ASAE*, 87: 6536.
- Mccurdy, R.D.; Goff, H.D.; Stanley, D.W. y Stone, A.P. (1994).** “Rheological properties of dextran related to food applications”. *Food Hydrocolloids*, 8 (6): 609-623.
- Mcguire, R.G. (1992).** “Reporting of objective color measurements”. *Hortscience*, 27 (12): 1254-1255.
- McComber, D.R.; Horner, H.T.; Chamberlin, M.A. y Cox, D.F. (1994).** “Potato cultivar differences associated with mealiness”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 2433-2439.
- Medina-Torres, L.; Brito-De La Fuente, E.; Torrestiana-Sanchez, B. y Alonso, S. (2003).** “Mechanical properties of gels formed by mixtures of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*) and carrageenans”. *Carbohydrate Polymers*, 52 (2): 143-150.
- Meisel, N. (1973).** “Microwave applications to food processing and food systems in Europe”. *Journal of Microwave Power*, 8(2): 143–146.

- Mela, D.J.; Langley, K.R. y Martin, A. (1994).** "Sensory assessment of fat content: Effect of emulsion and subject characteristics". *Appetite*, 22: 67–81.
- Metz, B.; Kossen, N.W.F. y van Suijdam, J.C. (1979).** "The rheology of mould suspensions". En: *Advances in biochemical engineering*, vol. 2. Ed. por: Ghose, T.K.; Fiechter, A. y Blakebrough, N., Springer Verlag. New York . Pp: 103.
- Michaels, A.S. y Bolger, J.C. (1962).** "The plastic behavior of flocculated kaolin suspensions". *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1:153-162.
- Mills, P.L. y Kokini, J.L. (1984).** "Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums". *Journal of Food Science*, 49 (1): 1-4, 9.
- Miranda, M.L. y Aguilera, J.M. (2006).** "Structure and texture properties of fried potato products". *Food Reviews International*, 22 (2): 173-201.
- Mishra, S.; Mann, B. y Joshi, B.K. (2001).** "Functional improvement of whey protein concentrate on interaction with pectin". *Food Hydrocolloids*, 15: 9–16.
- Missaire, F.; Qiu, C.G. y Rao, M.A. (1990).** "Yield stress of structured and unstructured food suspensions". *Journal of Texture Studies*, 21:479-490.
- Mizrahi, S. y Berk, Z. (1970).** "Flow behavior of concentrated orange juice". *Journal of Texture Studies*, 1: 342–355.
- Mizrahi, S. y Berk, Z. (1972).** "Flow behaviour of concentrated orange juice: mathematical treatment". *Journal of Texture Studies*, 3(1): 69-79.
- Mleko, S. (1997).** "Rheological properties of milk and whey protein desserts". *Milchwissenschaft*, 52 (5): 262–265.
- Mleko, S., Li-Chan, E.C.Y. y Pikus, S. (1997).** "Interactions of k-carragenan with whey protein in gels formed at different pH". *Food Research International*, 30: 427–433.
- Mohr, K.H. y Skrok, S. (1989).** "Calculation of cooking values c_0 of solid foodstuffs". *Nahrung-Food*, 34 (3): 219-224.
- Moledina, K.H.; Fedec, P.; Hadziyev, D. y Ooraikul, B. (1978a).** "Ultrastructural changes in potato during potato granule process as viewed by SEM". *Starch/Stärke*, 30: 191–199.
- Moledina, K.H.; Fedec, P.; Hadziyev, D. y Ooraikul, B. (1978b).** "Effect of precooking in potato granule production by a freeze-thaw process". *Potato Research*, 21: 301-318.
- Moledina, K.H.; Haydar, M.; Ooraikul, B. y Hadziyev, D. (1981).** "Pectin changes in the precooking step of dehydrated mashed potato production". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32: 1091-1102.
- Montero, P. y Pérez-Mateos, M. (2002).** "Effects of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate". *Food Hydrocolloids*, 16: 375–385.
- Monzoni, A.; Crivelli, G.; Bassi, M. y Buonocore, C. (1975).** En: *Structure of vegetables and modifications due to freezing*. Ed. por: Istituto Sperimentale per la Valorizzazione Tecnologica dei Prodotti Agricoli (I.V.T.P.A.), Milano (Italy). Pp: 1-267.

- Morales, F.J. y van Boekel, M.A.J.S. (1998).** "A study on advanced Maillard reaction in heated casein/sugar solutions: colour formation". *International Dairy Journal*, 8: 907–915.
- Morley, R.G. (1983).** "Utilisation of hydrocolloids in formulated foods". En: *Gums and stabilisers for the food industry*, vol. 2. Ed. por: Pergamon Press, Oxford, UK. Pp: 211–240.
- Morris, E.R.; Rees, D.A. y Robinson, G. (1980).** "Cation-specific aggregation of carrageenan helices. Domain model of polymer gel structure". *Journal of Molecular Biology*, 138: 349–362.
- Morris, E.R.; Cutler, A.N.; Ross-Murphy, S.B.; Rees, D.A. y Price, J. (1981).** "Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions". *Carbohydrate Polymers*, 1 (1): 5-21.
- Morris, E.R. (1982).** "Rheology of hydrocolloids". En: *Gums and stabilisers for the food industry*, 2. Ed. por: Phillips, G.O.; Wedlock, D.J. y Williams, P.A., Pergamon, Oxford. Pp: 57-78.
- Morris, V.J. (1985).** "Food gels-roles played by polysaccharides". *Chemistry and Industry*, 4: 159–164.
- Morris, V.J. (1986).** "Multicomponent gels". En: *Gums and stabilizers for the food industry*. Ed. por: Phillips, G.O.; Wedlock, D.J. y Williams, P.A., Elsevier Applied Science, London. Pp: 87–99.
- Morris, E.R. (1989).** "Polysaccharide Solution Properties: Origin, Rheological Characterization and Implications for Food System". En: *Frontiers in Carbohydrate Research-1: Food Applications*. Ed. por: Millane, R.P.; BeMiller, J.N. y Cahndrasekavan, R., Elsevier Applied Science Publishers, London-New York. Pp: 132-163.
- Morris, V.J. (1998).** "Gelation of polysaccharides". En: *Functional Properties of Food Macromolecules*. Ed. por: Hill, S.E.; Ledward, D.A. y Mitchell, J.R., Elsevier Applied Science, UK. Pp: 143–226.
- Morris, V.J. (1990).** "Starch gelation and retrogradation". *Trends in Food Science and Technology*, 1: 2–6.
- Mortensen, M.; Thybo, A.K.; Bertram, H.C.; Andersen, H.J. y Engelsen, S.B. (2005).** "Cooking effects on water distribution in potatoes using nuclear magnetic resonance relaxation". *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53: 5976-5981.
- Moyano, P.C.; Troncoso, E. y Pedreschi, F. (2007).** "Modeling texture kinetics during thermal processing of potato products". *Journal of Food Science*, 72 (2): 102-107.
- Mullins, W.R.; Harrington, W.O.; Olson, R.L.; Wood, E.R. y Nutting, M.-D. (1955).** "Estimation of free starch in potato granules and its relation to consistency of the reconstituted product". *Food Technology*, 9: 393.
- Müller, H.G. (1973).** En: *An introduction to food rheology*. Ed. por: William Heinemann Ltd. London, UK. Pp: 1-8.
- Mulvihill, D.M. y Kinsella, J.E. (1987).** "Gelation characteristics of whey protein and β -lactoglobulin". *Food Technology*, 41 (9): 102–111.

- Mulvihill D.M. (1989).** "Caseins and caseinates: Manufacture". En: Developments in dairy chemistry IV. Functional Milk proteins. Ed. por: Fox, P.F., Elsevier Applied Science Publishers, London. Pp: 97-130.
- Mulvihill, D.M. (1992).** "Production, functional properties and utilization of milk protein products". En: Advanced dairy chemistry, vol. 1, Proteins. Ed. por: Fox, P.F., Elsevier Applied Science. London. Pp: 369-404.
- Myers, R.H. y Montgomery, D.C. (1995).** Response surface methodology. Wiley, New York.
- Nagle, B.J.; Villalon, B. y Burns, E.E. (1979).** "Color evaluation of selected capsicums". Journal of Food Science, 44: 416-418.
- Nakayama, T.; Niwa, E. y Hamada, I. (1980).** "Pipe transportation of minced fish paste". Journal of Food Science, 45 (4): 844-847.
- Neilson, A.P.; Pahulu, H.F.; Ogden, L.V. y Pike, O.A. (2006).** "Sensory and nutritional quality of dehydrated potato flakes in long-term storage". Journal of Food Science, 71 (6): 461-466.
- Neilson, A.P.; Pahulu, H.F.; Ogden, L.V. y Pike, O.A. (2006).** "Sensory and nutritional quality of dehydrated potato flakes in long-term storage". Journal of Food Science, 71 (6): 461-466.
- Neiser, S.; Draget, K.I. y Smidsrod, O. (2000).** "Gel formation in heat-treated bovine serum albumin-kappa-carrageenan systems". Food Hydrocolloids, 14 (2): 95-110.
- Ngapo, T.M.; Babare, I.H.; Reynolds, J. y Mawson, R.F. (1999).** "Freezing rate and frozen storage effects on the ultrastructure of samples of pork". Meat Science, 53 (3): 159-168.
- Nguyen, Q.D. y Boger, D.V. (1983).** "Yield stress measurement for concentrated suspensions". Journal of Rheology, 27(4): 321-349.
- Niebergall, P.J.; Schnaare, R.L. y Sugita, E.N. (1971).** "Nonlinear regression applied to non-Newtonian flow". Journal of Pharmacy Science, 60: 1393-1402.
- Nielsen, L.E. y Landel, R.F. (1994).** En: Mechanical properties of polymers and composites". (2nd ed.). Ed. por: Marcel Dekker, Inc, New York.
- Nilsson, S.B.; Hertz, C.H.; Falk, S. (1958).** "On the relation between turgor pressure and tissue rigidity: II. Theoretical calculations on model systems". Physiology Plant, 11: 818-837.
- Noda, T.; Tsuda, S.; Mori, M.; Takigawa, S.; Matsuura-Endo, C.; Saito, K.; Mangalika, W.H.A.; Hanaoaka, A.; Suzuki, Y. y Yamauchi, H. (2004).** "The effect of harvest dates on the starch properties of various potato cultivars". Food Chemistry, 86 (1): 119-125.
- Noda, T.; Tsuda, S.; Mori, M.; Takigawa, S.; Matsuura-Endo, C., Kim, S.J., Hashimoto, N., Yamauchi, H. (2006).** "Determination of the phosphorus content in potato starch using an energy-dispersive X-ray fluorescence method". Food Chemistry, 95 (4): 632-637.
- Norton, I.T.; Goodall, D.M.; Frangou, S.A. y Morris, E.R. (1984).** "Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide". Journal of Molecular Biology, 175: 371-394.

- Norton, I.T. y Frith, W.J. (2001).** “Microstructure design in mixed biopolymer composites”. *Food Hydrocolloids*, 15: 543–553.
- Nourian, F.; Ramaswamy, H.S. y Kushalappa, A.C. (2003).** “Kinetics of quality change associated with potatoes stored at different temperatures”. *Lebensmittel.-Wissenschaft und-Technologie*, 36: 49-65.
- Novais, A.; Hanson, S.W. y Ryley, J. (1982a).** “The texture of mashed potatoes in catering I. The background. The contribution of hedonic texture to overall preference”. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 15: 295–302.
- Novais, A.; Hanson, S.W. y Ryley, J. (1982b).** “The texture of mashed potato in catering II. The breakdown of Hedonic texture into Non-hedonic texture components”. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol*, 15: 343-347.
- Numfor, F.A.; Walter, W.M.J. y Schwartz, S.J. (1998).** “Emulsifiers affect the texture of pastes made from fermented and non-fermented cassava flours”. *International Journal of Food Science and Technology*, 33: 455–460.
- Nussinovitch, A. (1997).** “Hydrocolloid applications: Gum technology in the food and other industries”. Ed. por: Blackie. UK. Pp: 144–153.
- Oakenfull, D. y Fenwick, D.E. (1977).** “Hydrophobic interaction between bile-acids and long-chain alkyltrimethylammonium ions - model for cholesterol-lipid interaction”. *Australian Journal of Chemistry*, 30 (2): 335-344.
- Oakenfull, D. y Scott, A. (1984).** “Hydrophobic interaction in the gelation of high methoxyl pectins”. *Journal of Food Science*, 49(4): 1093-1098.
- Oba, T.; Higashimura, M.; Iwasaki, T.; Matser, A.M.; Steeneken, P.A.M.; Robijn, G.W. y Sikkema, J. (2000).** “Viscoelastic properties of aqueous solutions of the phosphopolysaccharide “viilian” from *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* SBT 0495”. *Carbohydrate Polymers*, 39 (3): 275-281.
- Ocon, A.; Anzaldúa-Morales, A.; Quintero, A. y Gastelum, G. (1995).** “Texture of pecans measured by sensory and instrumental means”. *Journal of Food Science*, 60 (6): 1333-1336.
- O’Leary, E.; Gormley, T.R.; Butler, F. y Shilton, N. (2000).** “The effect of freeze-chilling on the quality of ready-meal components”. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie-Food Science and Technology*, 33 (3): 217-224.
- Onogi, S.; Kato, H.; Ueki, S. y Ibaragi, T. (1966).** “Rheological properties of polystyrene melts. *Journal of Polymer Science Part C.*, 15: 481-494.
- Ooraikul, B. (1974).** “Objective method for evaluation of texture of dehydrated mashed potatoes using sensory evaluation as a guideline”. *American Potato Journal*, 51 (4): 105-114.
- Osman, E.M. (1975).** “Interaction of starch with other components of food systems”. *Food Technology*, 29 (4): 30-32, 34-35, 44.
- Otero, (1999).** Caracterización del proceso de congelación por cambio brusco de presión en alimentos. Tesis Doctoral. Escuela de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.

- Otero, L. y Sanz, P.D. (2000).** “High-pressure shift freezing. Part I. Amount of ice instantaneously formed in the process. *Biotechnology Progress*, 16: 1030-1036.
- Otero, L.; Martino, M.N.; Zaritzky, N.E.; Solas, M. y Sanz, P.D. (2000).** “Preservation of microstructure in peach and mango during high-pressure-shift-freezing”. *Journal of Food Science*, 65(3): 466-470.
- Ould Eleya, M.M. y Turgeon, S.L. (2000).** “Rheology of k-carrageenan and β -lactoglobulin mixed gels”. *Food Hydrocolloids*, 14: 29–40.
- Owen, A.J. y Jones, R.A.L. (1998).** “Rheology of a Simultaneously Phase-Separating and Gelling Biopolymer Mixture”. *Macromolecules*, 31 (21): 7336 -7339.
- Ozawa, K.; Niki, R. y Arima, S. (1984).** “Interaction of β -casein and κ -carrageenan. I. viscosity and turbidity under non-gelling conditions”. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48 (3): 627–632.
- Pala, M. (1983).** “Stepwise blanching and its importance in freezing of vegetables”. En: *Proceedings XVIth International Congress of Refrigeration*, vol. 3. Paris. Pp: 631–638.
- Palmer, J.A. y Jones, V.A. (1976).** “Prediction of holding times for continuous thermal processing of power law fluids”. *Journal of Food Science*, 41: 1233-1244.
- Pangrle, B.J.; Ayappa, K.G.; Davis, H.T.; Davis, E.A. y Gordon, J. (1991).** “Microwave thawing of cylinders”. *AIChE Journal*, 37(12): 1789–1800.
- Paoletti, S.; Cesàro, A. y Delben, F. (1983).** “Thermally induced conformational transition of xanthan polyelectrolyte”. *Carbohydrate Research*, 123(1): 173–178.
- Paradossi, G. y Brant, D.A. (1982).** “Light-scattering study of a series of xanthan fractions in aqueous-solution”. *Macromolecules*, 15: 874–879.
- Park, J. (1995).** “Surimi gel colors as affected by moisture content and physical conditions”. *Journal of Food Science*, 60(1): 15-18.
- Park, S.; Chung, M.G. y Yoo, B. (2004).** “Effect of Octenylsuccinylation on Rheological Properties of Corn Starch Pastes”. *Starch/Stärke*, 56: 399–406.
- Peksa, A.; Apeland, J.; Gronnerod, S. y Magnus, E.-M. (2002).** “Comparison of the consistencies of cooked mashed potato prepared from seven varieties of potatoes”. *Food Chemistry*, 76: 311–317.
- Peleg, K. (1994).** “Scale translations of firmness tests on fruits”. *Journal of Texture Studies*, 25: 167-177.
- Peleg, M. (1987).** “The basics of solid foods rheology”. En: *Food Texture: Instrumental and Sensory Measurement*. Ed. por: Moskowitz, H.R., Marcel Dekker, New York. Pp: 1-33.
- Pelletier, E.; Viebke, C. Meadows, J. y Williams, P.A. (2001).** “A rheological study of the order-disorder conformational transition of xanthan gum, *Biopolymers* 59: 339-346.
- Pérez-Alemán, R.; Márquez-Meléndez, R.; Mendoza-Guzmán, V.; Jiménez-Castro, J.; de la Torre, L.; Rodríguez-Terrazas, B.; Barnard, J. y Quintero-Ramos, A. (2005).** “Improving textural quality in frozen jalapeño pepper by low temperature blanching in calcium chloride solution”. *International Journal of Food Science and Technology*, 40: 401–410.

- Personius, C.J. y Sharp, P.F. (1939).** “Adhesion of potato tuber cells as influenced by pectic solvents and precipitants”. *Food Research*, 4: 299-307.
- Persson, P.O. y Londahl, G. (1993).** “Freezing technology”. En: *Frozen food technology*. Ed. por: Mallett, C.P., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK. Pp: 20–58.
- Picullel, L. (1991).** “Effects of ions on the disorder-order transitions of gel forming polysaccharides”. *Food Hydrocolloids*, 5: 57-69.
- Picullel, L. y Lindmann, B. (1992).** “Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixture. Similarities and differences”. *Advances in Colloid and Interface Science*, 41: 149–178.
- Pierce, J.J. (2007).** “Basics all strong in european market, from vegetables to seafood and pizza”. En: *Global Frozen Foods Almanac*, Quick Frozen Foods International. Ed. por: E.W. Williams Publications Company, Fort Lee, NJ 07024-5898, USA.
- Pitt, R.E. (1982).** “Models for the rheology and statistical strength of uniformly stressed vegetative tissue”. *Transactions of the ASAE*, 25 (6): 1776-1784.
- Pitt, R.E. (1984).** “Stress-strain and failure characteristic of potato tissue under cyclic loading”. *Journal of Texture Studies*, 15: 131-155.
- Platt, B.S.; Eddy, F.P. y Pellet, P.L. (1963).** En: *Food in Hospitals*. Ed. por: Oxford University Press, Oxford.
- Polyakov, V.I.; Grinberg, V.Y. y Tolstoguzov, V.B. (1997).** “Thermodynamic incompatibility of proteins”. *Food Hydrocolloids*, 11 (2): 171-180.
- Pons, M. y Fiszman, S.M. (1996).** “Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems”. *Journal of Texture Studies*, 27: 597–624.
- Prasad, V.; Trappe, V.; Dinsmore, A.D.; Segre, P.N.; Cipelletti, L. y Weitz, D.A. (2003).** Rideal lecture. *Faraday Discuss* 123:1–12.
- Premakumar, K. y Khurdiya, D.S. (2002).** “Effect of microwave blanching on the nutritional qualities of banana puree”. *Journal of Food Science and Technology*, 39 (3): 258-260.
- Prentice, J. H. y Huber, D. (1983).** “Collaborative study in measuring rheological properties of foodstuffs”. En: *Physical properties of foods*. Ed. por: Jowitt, R.; Escher, F.; Hallstroem, B.; Meffert, H.F.T.; Spiess, W.E.L. y Vos, G., COST 90. Applied Science Publishers Ltd. Barking, Essex, UK. Pp: 123-183.
- Pulvirenti, A. y Gormley, T.R. (1999).** “Effect of cultivar, freezing method and dairy ingredients on the quality of frozen mashed potatoes”. *Farm and Food Research*, 8(4): 34-36.
- Puri, A.; Solomos, T. y Kramer, A. (1982).** “Partial purification and characterisation of potato pectinesterase”. *Food Chemistry*, 8: 203-213.
- Qiu, C.G. y Rao, M.A. (1988).** “Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce”. *Journal of Food Science*, 53: 1165-1170.
- Quinn, F. X.; Hatakeyama, T.; Takahashi, M. y Hatakeyama, H. (1994).** “The effect of annealing on the conformational properties of xanthan hydrogels”. *Polymer*, 35: 1248–1252.

Quintero-Ramos, A.; Bourne, M.C. y Anzaldúa-Morales, A. (1992). "Texture and rehydration of dehydrated carrots as affected by low temperature blanching". *Journal of Food Science*, 57 (5): 1127-1128, 1139.

Quintero-Ramos, A.; Sanchez de La Paz, A.L.; Meza-Velázquez, J.A.; Jiménez, J.A.; Barbosa-Canovas, G. y Anzaldúa-Morales, A. (1998). "Optimization of stepwise blanching of dehydrated zucchini (*Curcubita Pepo*)". *Food Science and Technology Internacional*, 4(3): 159-167.

Racape, E.; Thibault, J.F.; Reitsma, J.C.E. y Pilnik, W. (1989). "Properties of amidated pectin II. Polyelectrolyte behaviour and calcium binding of amidated pectins and amidated pectic acids". *Biopolymers*, 28: 1435-1448.

Racape, E. y Thibault, J. (1989). "Properties of amidated pectin II. Polyelectrolyte behavior and calcium binding of amidated pectins and amidated pectic acids". *Biopolymers* 28: 1435-1448.

Radley, J.A. (1976). En: *Industrial Uses of Starch and its Derivatives*. Ed. por: Applied Sciences Publishers. London.

Raeuber, H.J. y Nikolaus, H. (1980). "Structure of foods". *Journal of Texture Studies*, 11:187-198.

Rahman, A.R.; Henning, W.L. y Westcott, D.E. (1971). "Histological and physical changes in carrots as affected by blanching, cooking, freezing, freeze-drying and compression". *Journal of Food Science*, 36 (3): 500-502.

Rahman, M.S. (1999). **Food preservation by freezing.** En: *Handbook of food preservation*. Ed. por: Rahman, M.S., Marcel Dekker, New York. Pp: 259-284.

Ramana, S.V.; Wright, C.J. y Taylor, A.J. (1992). "Measurement of firmness in carrot tissue during cooking using dynamic, static and sensory tests". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60 (3): 369-375.

Ramaswamy, H.S. y Basak, S. (1992). "Pectin and raspberry concentrate effects on the rheology of stirred commercial yogurt". *Journal of Food Science*, 57 (2): 357-360.

Ramaswamy, H.S.; Basak, S. y Vandervoort, F.R. (1994). "Effect of strawberry concentrate on applesauce rheology". *Canadian Agricultural Engineering*, 36 (2): 109-115.

Rao, M.A.; Otoyapal, L.N. y Bernhard, L.W. (1974). "Flow properties of tropical fruit purees". *Journal of Food Science*, 39 (1): 160-161.

Rao, M.A. y Kenny, J.F. (1975). "Flow properties of selected food gums". *Canadian Institute Food Science Technology Journal*, 8(3): 142-148.

Rao, M.A. (1977a). "Rheology of liquid foods - a review". *Journal of Texture Studies*, 8: 135-168.

Rao, M.A. (1977b). "Measurement of flow properties of fluid foods - Developments, limitations, and interpretation of phenomena". *Journal of Texture Studies*, 8 (3): 257-282.

Rao, M.A.; Bourne, M.C. y Cooley, H.J. (1981). "Flow properties of tomato concentrates". *Journal of Texture Studies*, 12 (4): 521-538.

- Rao, M.A. y Anantheswaran, R.C. (1982).** “Rheology of fluids in food processing”. *Food Technology*, 36 (2): 116-126.
- Rao, M.A. y Cooley, H.J. (1983).** “Applicability of flour models with yield for tomato concentrates”. *Journal of Food Process Engineering*, 6: 159-173.
- Rao, M.A. y Qui, C-G. (1989).** “Rheological properties of plant food dispersions”. En: *Quality factors of Fruits and Vegetables*. Ed. por: Jen, J.J., American Chemical Society, Washington, D.C. Pp: 149-171.
- Rao, M.A. y Cooley, H.J. (1992).** “Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynamic shear”. *Journal of Texture Studies*, 23: 415–425.
- Rao, M.A.; Okechukwu, P.E.; da Silva, P.M.S. y Oliveira, J.C. (1997).** “Rheological behaviour of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule”. *Carbohydrate Polymers*, 33 (4): 273-283.
- Rao, M.A. (1999a).** “Flow and functional models for rheological properties of fluid foods”. En: *Rheology of fluid and semisolid foods, principles and applications*. Ed. por: Barbosa-Cánovas G.V., Aspen, Gaithersburg, MD. Pp: 25–59.
- Rao, M.A. (1999b).** “Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods”. En: *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*. Ed. por: Rao, M.A., Aspen Pub. Maryland. Pp: 219-254.
- Rao, V.N.M.; Hamann, D.D. y Humphries, E.G. (1975).** “Flow behavior of sweet potato puree and its relation to mouth feel”. *Journal of Texture Studies*, 9: 197-209.
- Rapaille, A. y Vanhemelrijck, J. (1992).** “Milk based desserts”. En: *The technology of dairy products*. Ed. por: Early, R., Blackie and Son Ltd, Glasgow, UK. Pp: 221–246.
- Reddy, K.R.; Subramanian, R.; Ali, S.Z. y Bhattacharya, K.R. (1994).** “Viscoelastic Properties of Rice-Flour Pastes and Their Relationship to Amylose Content and Rice Quality”. *Cereal Chemistry*, 71: 548–552.
- Redmond, G.A; Butler, F. y Gormley, T.R. (2002).** “The Effect of Freezing Conditions on the Quality of Freeze-Chilled Reconstituted Mashed Potato”. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35: 201-204.
- Redmond, G.A; Gormley, T.R. y Butler, F. (2003).** “The effect of short- and long-term freeze-chilling on the quality of mashed potato”. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 4 (1): 85-97.
- Rees, D.A. (1973).** “Polysaccharide conformation”. En: *Carbohydrates*. Ed. por: Aspinall, G.O., University Park Press, Baltimore, Maryland. Pp: 251–283.
- Rees, D.A.; Morris, E.R.; Thom, D. y Madden, J.K. (1982).** “Shapes and interactions of carbohydrate chains”. En: *The Polysaccharides*, vol. 1. Ed. por: Aspinall, G.O., Academic Press, New York. Pp: 195–290.
- Reeve, R.M. (1963).** “Estimation of extra-cellular starch of dehydrated potatoes”. *Journal of Food Science*, 28 (2): 198–206.
- Reeve, R.M. (1967).** “A review of cellular structure, starch, and texture qualities of processed potatoes”. *Economic Botany*, 21 (4): 294–307.

Reeve, R.M. (1970). “Relationships of histological structure to texture of fresh and processed fruits and vegetables. *Journal of Texture Studies*, 1: 247–284.

Reeve, R.M. (1977). “Pectin, starch and texture of potatoes: some practical and theoretical implications”. *Journal of Texture Studies*, 8: 1-17.

Reid, D.S. (1992). “Optimizing the quality of frozen foods”. *Food Technology*, 44(7):78–82.

Reid, D.S. (1994). “Basic physical phenomena in the freezing and thawing of plant and animal tissues”. En: *Frozen food technology* (2nd ed.). Ed. por: Mallett, L., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK. Pp: 1–19.

Reiner, M. y Scott Blair, G.W. (1967). “Rheological terminology”. *Rheology*, 4: 479.

Renn, D. (1997). “Biotechnology and the red seaweed polysaccharide industry: status, needs, and prospects”. *Trends Biotechnology*, 15: 9–14.

Resch, J.J. (2002). Rheological and physicochemical properties of derivatized whey protein concentrate powders. *International Journal of Food Properties*, 5 (2): 419–434.

Ress, D.A. (1969). “Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks”. *Advance in Carbohydrate Chemistry*, 24: 267-332.

Rha, C. (1975). “Theories and principles of viscosity”. En: *Determination and Control of Physical Properties of Food Materials*. Ed. por: Rha, C., Reidel, Dordrecht. Pp: 7–24.

Rha, C. (1978). “Rheology of fluid foods”. *Food Technology*, 32 (7): 77-82.

Richardson, R.K. y Ross-Murphy, S.B. (1987). “Nonlinear viscoelasticity of polysaccharide solutions. 1. Guar galactomannan solutions”. *International Journal Biological Macromolecules*, 9: 250–256.

Richmond, P; Donald, A. y Frazier, P. (1996). “Starch structure and function”. *Trends in Food Science and Technology*, 7(11): 371-372.

Rico, R.; Álvarez, M.D. y Canet, W. (1995). *Eurofach Electrón*, 231: 60–65.

Rigg, B. (1987). “Colorimetry and the CIE systems”. En: *Color physics for industry*. Ed. por: McDonald, R., Society of Dyers and Colorists. Bradford, UK. Pp: 65–67.

Robinson, G.; Manning, C.E. y Morris, E.R. (1991). En: *Food polymers, gels and colloids*. Ed. por: Dickinson, E., Royal Society of Chemistry, London. Pp: 22-33.

Rocheffort, W.E. y Middleman, S. (1987). “Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments”. *Journal of Rheology*, 31 (4): 337–369.

Rodd, A.B.; Davis, C.R.; Dunstan, D.E.; Forrest, B.A. y Boger, D.V. (2000). “Rheological characterisation of ‘weak gel’ carrageenan stabilised milks”. *Food Hydrocolloids*, 14: 445–454.

Rodríguez, A.I. y Tecante, A. (1999). “Dynamic viscoelastic behavior of gellan- κ -carrageenan and gellan-xanthan gels”. *Food Hydrocolloids*, 13: 59–64.

- Rodríguez, L.; Ruíz, M. y De Felipe, M.R. (1990).** “Differences in the structural response of Granny-Smith apples under mechanical impact and compression”. *Journal of Texture Studies*, 21:155-164.
- Rodríguez-Sandoval, E.; Fernández-Quintero, A.; Sandoval-Aldana, A. y Quicazán, M.C. (2008).** “Effect of cooking time and storage temperature on the textural properties of cassava dough”. *Journal of Texture Studies* 39: 68–82.
- Roeper, J. y Winter, G.J. (1982).** “Viscosity of sodium caseinate solutions at high concentrations”. *XXI International Dairy Congress*, Moscow: Mir.,1 (2): 97–98.
- Rohm, H.; Jaros, D.; Fischer, U. y Lailach, S. (1990).** “Foods associated with descriptive texture terms”. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, 27 (5): 406-414.
- Rosalina, I. y Bhattacharya, M. (2002).** “Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels”. *Carbohydrate Polymers*, 48: 191–202.
- Rose, D.J.; Edwards, M.C.; Rendell, E. y Roberts, C. (1989).** “The effect of process variables on the structure and texture of vegetables using the potato as a model”. *Technical Memorandum No. MAFF Project No. 1714*. 1987/1988.
- Rosenberg, U. y Bogl, W. (1987).** “Microwave thawing, drying, and baking in the food industry”. *Food Technology* (June): 85–91.
- Ross-Murphy, S.B. (1983).** “Ultimate tensile measurements of filled gelatin gels”. *Polymer*, 24: 481.
- Ross-Murphy, S.B. (1984).** “Rheological methods”. En: *Biophysical Methods in Food Research*. Ed. por: Chan H.W.-S., Blackwell Scientific Publications, London, UK. Pp: 138-199.
- Ross-Murphy, S.B. (1994).** “Rheological methods”. En: *Physical techniques for the study of food biopolymers*. Ed. por: Ross-Murphy, S.B., Blackie, London. Pp: 382-385.
- Roudot, A.C. (2004).** En: *Reología y análisis de textura de alimentos*. Ed. por: Acribia, S.A. Zaragoza, España.
- Saartratra, S.; Puttanlekb, C.; Rungsardthong, V. y Uttapap, D. (2005).** “Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches”. *Carbohydrate Polymers*, 61: 211–221.
- Saenz, C.; Sepulveda, E.; Araya, E. y Calvo, C. (1993).** “Colour changes in concentrated juices of prickly pear (*Opuntia ficus indica*) during storage at different temperatures”. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, 26 (5): 417-421.
- Sahin, H. y Ozdemir, F. (2004).** “Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups”. *Food Hydrocolloids*, 18, 1015–1022.
- Sajjan, S.U. y Rao, M.R.R. (1987).** “Effect of hydrocolloids on the rheological properties of wheat starch”. *Carbohydrate Polymers*, 7: 395–402.
- Samant, S.K.; Singhal, R.S.; Kulkarni, P.R. y Rege, D.V. (1993).** “Protein-polysaccharide interactions: A new approach in food formulations. *International Journal of Food Science and Technology*, 28 (6): 547-562.
- Sanderson, G. R. (1981).** “Polysaccharides in food”. *Food Technology*, 7(4): 50–56.

Santore, M.M. y Prud'homme, R.K. (1990). "Rheology of a xanthan broth at low stresses and strains, Carbohydrate Polymers, 12: 329-335.

Saravacos, G.D. (1970). "Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees". Journal of Food Science, 35: 122-125.

Schieber, J.D. (1989). "The effect of finite link member on reptation models for undiluted polymers". Ph.D. thesis. UW- Madison, Madison, WI, USA.

Schoch, T.J. (1968). "Effects of freezing and cold storage on pasted starches". En: The Freezing Preservation of Foods, vol. 4. Ed. por: Tressler, D. K.; van Arsdel, W. B. y Copley, M.J., Westport, CT: AVI. Pp: 44-56.

Scholey, J. (1970). "Cryogenic freezing of foodstuffs". The British Food Manufacturing Industries Research Association Scientific and Technical Surveys, 64: 3-14.

Schorsch, C.; Clark, A.H.; Jones, M.G. y Norton, I.T. (1999a). "Behaviour of milk protein/polysaccharide systems in high sucrose". Colloids and Surface B: Biointerfaces, 12: 317-329.

Schorsch, C.; Jones, M.G. y Norton, I.T. (1999b). "Thermodynamic incompatibility and microstructure of milk protein/locus bean gum/ sucrose systems". Food Hydrocolloids, 13 (2): 89-99.

Schorsch, C.; Carrie, H. y Norton, I.T. (2000). "Cross-linking casein micelles by a microbial transglutaminase: influence of cross-links in acid-induced gelation". International Dairy Journal, 10:529-39.

Servais, C. y Manson, J.A.E. (1999). "The relationship between steady-state and oscillatory shear viscosity in planar randomly oriented concentrated fiber suspensions". Journal of Rheology, 43: 1019-1032

Servais, C.; Jones, R. y Roberts, I. (2002). "The influence of particle size distribution on the processing of food". Journal of Food Engineering, 51: 201-208.

Severini, C.; Baiano, A.; del Nobile, M.A.; Mocci, G. y de Pilli, T. (2004). "Effects of blanching on firmness of sliced potatoes". Italian Journal of Food Science, 16 (1): 31-44.

Severini, C.; Baiano, A.; De Pilli, T.; Carbone, B.F. y Derossi, A. (2005). "Combined treatments of blanching and dehydration: study on potato cubes". Journal of Food Engineering, 68: 289-296.

Shahin, H. y Ozdemir, F. (2004). "Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups". Food Hydrocolloids, 18(6): 1015-1022.

Shand, P.J.; Sofos, J.N. y Schmidt, G.R. (1994). "Kappa-carrageenan, sodium chloride and temperature affect yield and texture of structured beef rolls". Journal of Food Science, 59: 282-287.

Sharma, F. y Sherman, P. (1973). "Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity. II. Oral methods". Journal of Texture Studies, 4:111-118.

Shchipunov, A. (2003). "Sol-gel-derived biomaterials of silica and carrageenans". Journal of Colloid and Interface Science, 268: 68-76.

- Sherman, P. (1970).** "Rheological properties of foodstuffs". En: Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics. Ed. por: Academic Press Inc. London and New York. Pp: 185-316.
- Shi, X.H. y BeMiller, J.N. (2002).** "Effect of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting". Carbohydrate Polymers, 50: 7–18.
- Shin, S. y Bhowmik, S. R. (1995).** "Thermal kinetics of color changes in pea puree". Journal of Food Engineering, 27: 77–86.
- Shomer, I. (1995).** "Swelling behaviour of cell wall and starch in potato (*Solanum tuberosum* L.) tuber cells- I. Starch leakage and structure of single cells". Carbohydrate Polymers, 26: 47-54.
- Shomer, I.; Rao, M.A.; Bourne, M.C. y Levy, D. (1993).** "Impact of temperature and cellulase treatments on rheological behavior of potato-tuber cell-suspensions". Journal of the Science of Food and Agriculture, 63 (2): 245-250.
- Shomer, I.; Vasiliver, R. y Lindner, P. (1995).** "Swelling behaviour of cell wall and starch in potato (*Solanum tuberosum* L.) tuber cells-II. Permeability and swelling in macerates". Carbohydrate Polymers, 26 (1): 55-59.
- Sidhu, J.S.; Bawa, A.S. y Singh, N. (1997).** "Studies on the effect of hydrocolloids on the consistency of tomato ketchup". Journal of Food Science and Technology, 34: 423–424.
- Sikora, M.; Kowalski, S.; Krystyjan, M.; Krawontka, J. y Sady, M. (2007).** "Optimization of cornstarch/xanthan gum content for thickening cocoa syrups". Journal of Food Quality, 30 (5): 682-702.
- Sila, D.N.; Duvetter, T.; de Roeck, A.; Verlent, I.; Smout, C.; Moates, G.K.; Hills, B.P.; Waldron, K.K.; Hendrickx, M. y van Loey, A. (2008).** "Texture changes of processed fruits and vegetables: potential use of high-pressure processing". Trends in Food Science and Technology, 19 (6): 309-319.
- Silva, F.M. y Silva, C.L.M. (1999).** "Colour changes in thermally processed cupuacu (*Theobroma grandiflorum*) puree: critical times and kinetics modelling". International Journal of Food Science & Technology, 34 (1): 87-94.
- Sims, I.M.; Gane, A.M.; Dunstan, D.; Allan, G.C.; Boger, D.V.; Melton, L.D. y Bacic, A. (1998).** "Rheological properties of xyloglucans from different plant species". Carbohydrate Polymers, 37: 61–69.
- Singh, H.; Tamehana, M.; Hemar, Y. y Munro, P.A. (2003).** "Interfacial compositions, microstructures and properties of oil in-water emulsions formed with mixtures of milk proteins and k-carrageenan. 1. Sodium caseinate". Food Hydrocolloids, 17(4), 539–548.
- Skura, B.J. y Nakai, S. (1981).** "Stabilization of alphas1-casein by kappa-carrageenan in the presence of calcium". Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 14 (1): 59-63.
- Smith, O. (1987).** "Transport and storage of potatoes". En: Potato processing. Ed. por: Talburt, W.F. y Smith, O., Van Nostrand Reinhold, New York. Pp: 203–285.
- Smith, P. (1980).** Course notes on "Industrial drying technology". The Center for Professional Advancement, East Brunswick, NJ.

- Snoeren, T.H.M.; Payens, T.A.J.; Jeunink, J. y Both, P. (1975).** “Electrostatic interaction between k-carrageenan and k-casein”. *Milch wissenschaft*, 30 (7): 393–396.
- Song, K.W.; Kuk, H.Y. y Chang, G.S. (2006a).** “Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior”. *Korea-Australia Rheology Journal*, 18 (2): 67-81.
- Song, K.W.; Kim, Y.S. y G.S. Chang, (2006b).** “Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behaviour”. *Fibers and Polymers*, 7 (2) :129-138.
- Southward, C.R. (1989).** “Uses of casein and caseinates”. En: *Developments in dairy chemistry - 4. Functional milk proteins*. Ed. por: Fox, P.F., Elsevier Applied Science Publishers, London. Pp: 173–244.
- Speers, R.A. y Tung, M.A. (1986).** “Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions”. *Journal of Food Science*, 51: 96–98.
- Spiess, W.E.L.; Gierschner, K. y Grunewald, T. (1987).** “Studies of the rheological behaviour of carrots and potatoes during cooking”. En: *Physical properties of foods-2*. Ed. por: Jowitt, R.; Escher, F.; Kent, M.; McKenna, B. y Roches, M., Elsevier Applied Science. London. Pp: 471–478.
- Stading, M. y Hermansson, A.M. (1990).** “Viscoelastic behaviour of β -lactoglobulin gel structures”. *Food Hydrocolloids*, 4: 121–135.
- Stading, M. y Hermansson, A.M. (1993).** “Rheological behaviour of mixed gels of kappa-carrageenan-locust bean gum”. *Carbohydrate Polymers*, 22 (1): 49-56.
- Stanley, N.F. (1990).** “Carrageenans”. En: *Food gels*. Chapter 3. Ed. por: Elsevier Applied Science, New York, NY. Pp: 79–119.
- Stanley, N.I. y Taylor, L.J. (1993).** “Rheological basis of oral characteristics of fluid and semi-solid foods: A review”. *Acta Psychologica*, 84: 79–92.
- Stanley, D.W.; Bourne, M.C.; Stone, A.P. y Wismer, W.V. (1995).** “Low temperature blanching effects on chemistry, firmness and structure of canned green beans and carrots”. *Journal of Food Science*, 60, (2): 327-333.
- Steeneken, P.A.M. (1989).** “Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules”. *Carbohydrate Polymers*, 11 (1): 23–42.
- Steffe, J.F. (1992a).** En: *Rheological methods in food process engineering*. Ed. por: Freeman Press. Michigan, USA. Pp: 9–30.
- Steffe, J.F. (1992b).** “Yield stress: phenomena and measurement”. En: *Advances in Food Engineering*. Ed. por: Singh, R.P. y Wirakartakusmah, A., CRC Press, Boca Ratón, FL. Pp: 363-376.
- Steffe, J.F. (1996).** En: *Rheological methods in food process engineering*. 2nd ed. Ed. por: Freeman Press, East Lansing, MI, USA.
- Stolle-Smits, T.; Donkers, J.; Van Dijk, C.; Derksen, J. y Sassen, M.M.A. (1998).** “An electron microscopy study on the texture of fresh, blanched and sterilized green bean pods (*Phaseolus vulgaris* L.)”. *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie*, 31 (3): 237–244.

- Stolle-Smits, T.; Beekhuizen, J.G.; Recourt, K.; Voragen, A.G.J. y van Dijk, C. (2000).** "Preheating effects on the textural strength of canned green beans. I. Cell wall chemistry". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (11): 5269-5277.
- Sudhakar, V.; Singhal, R.S. y Kulkarni, P.R. (1995).** "Studies on starch-hydrocolloid interactions: effect of salts". *Food Chemistry*, 53: 405-408.
- Sudhakar, V.; Singhal, R.S. y Kulkarni, P.R. (1996).** "Starch-galactomannan interactions: Functionality and rheological aspects". *Food Chemistry*, 55: 259-264.
- Suzuki, A.; Shibamura, K.; Takeda, Y.; Abe, J. y Hizukuri, S. (1994).** "Structure and pasting properties of potato starches from jaca kids purple '90 and red '90". *Journal of Applied Glycoscience*, 41: 425-432.
- Swinkels, J.J.M. (1985).** "Composition and properties of commercial native starches". *Starch/Stärke*, 37(1): 1-5.
- Sych, J.; Lacroix, C.; Adambounou, L.T. y Castaigne, F. (1990).** "Cryoprotective effects of some materials on cod-surimi proteins during frozen storage". *Journal of Food Science*, 55: 1222-1227.
- Syrbe, A. (1997).** "Polymer incompatibility in aqueous whey protein and polysaccharide solutions: phase separation phenomena and microgel particle formation". Ph.D. thesis. Technische Universität München, Munich, Germany.
- Syrbe, A.; Bauer, W.J. y Klostermeyer, H. (1998).** "Polymer science concepts in dairy systems-An overview of milk protein and food hydrocolloid interaction". *International Dairy Journal*, 8: 179-193.
- Syrbe, A.; Fernandes, P.B.; Dannenberg, F.; Bauer, W.J. y Klostermeyer, H. (1995).** "Whey protein-polysaccharide mixtures: Polymer incompatibility and its application". En: *Food Macromolecules and Colloids, Special Publication No. 156*. Ed. por: Dickinson, E. y Lorient, D., Royal Society of Chemistry. London. Pp: 328-339.
- Szczesniak, A.S. (1963a).** "Objective measurement of food texture". *Journal of Food Science*, 28: 410-420.
- Szczesniak, A.S. (1963b).** "Classification of textural characteristics". *Journal of Food Science*, 28: 385-389.
- Szczesniak, A.S. (1972).** "Instrumental methods of texture measurement". *Food Technology*, 26, 51.
- Szczesniak, A.S. (1975).** "Textural characterization of temperature sensitive foods". *Journal of Texture Studies*, 6 (1): 139-156.
- Szczesniak, A.S. (1983).** "Physical properties of foods: what they are and their relation to other food properties". En: *Physical Properties of Foods, Capítulo 1*. Ed. por: Institute of Food Technologists. The Avi Publ. Company Inc. Pp:1-41.
- Szczesniak, A.S. (1987).** "Review paper: Correlating sensory with instrumental texture measurements-An overview of recent developments". *Journal of Texture Studies*, 18: 1-15.

- Szczesniak, A.S. (2002).** "Texture is a sensory property". *Food Quality and Preference*, 13 (4): 215-225.
- Szczesniak, A.S. y Hall, B.J. (1975).** "Application of the General Foods Texturometer to specific food products". *Journal of Texture Studies*, 6 (1): 117-138.
- Szczesniak, A.S. y Kahn, E.E. (1971).** "Consumer awareness of and attitudes to food texture I. Adults". *Journal of Texture Studies* 2: 280-295.
- Szczesniak, A.S. y Kleyn, D.H. (1963).** "Consumer awareness of texture and other food attributes". *Food Technology*, 17: 74-77.
- Szczesniak, A.S.; Brandt, M.A. y Friedman, H.H. (1963).** "Development of standard rating scales for mechanical parameters of texture and correlation between the objective and sensory methods of texture evaluation". *Journal of Food Science*, 28: 397-403.
- Szymonska, J.; Krok, F. y Tomasik, P. (2000).** "Deep-freezing of potato starch". *International Journal of Biological Macromolecules*, 27: 307-314.
- Taguchi, M.; Schafer, H.W. y Breene, W.M. (1991).** "Influence of cultivar and prewarming on texture retention of thermally processed potatoes". *Potato Research*, 34 (1): 29-39.
- Taiz, L. y Zeiger, E. (1991).** "Estructura y síntesis de las paredes celulares vegetales". *Fisiología Vegetal*, vol. 2 (15). Colecció Ciències Experimentals, Universitat Jaume I. Pp: 588-610.
- Tanaka, M. (1975).** "General Foods Texturometer application to food texture research in Japan". *Journal of Texture Studies*, 6 (1): 101-116.
- Taoukis, P.; Davis, E.A.; Davis, H.T.; Gordon, J. y Takmon, Y. (1987).** "Mathematical modelling of microwave thawing by the modified isotherm migration method". *Journal of Food Science*, 52 (2): 455-463.
- Tárrega, A.; Costell, E. y Rao, M.A. (2006).** "Vane yield stress of native and cross-linked starch dispersions in skimmed milk: Effect of starch concentration and λ -carrageenan addition". *Food Science & Technology International*, 12: 253-260.
- Tavares, C. y Lopes da Silva, J.A. (2003).** "Rheology of galactomannan-whey protein mixed systems". *International Dairy Journal*, 13 (8): 699-706.
- Tavares, C.; Monteiro, S.R.; Moreno, N. y Lopes da Silva, J.A. (2005).** "Does the branching degree of galactomannans influence their effect on whey protein gelation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270-271: 213-219.
- Tecante, A. y Doublier, J.L. (2002).** "Rheological investigation of the interaction between amylose and kappa-carrageenan". *Carbohydrate Polymers*, 49 (2): 177-183.
- Tecante, A. y Doublier, J.L. (1999).** "Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-kappa-carrageenan pastes and gels". *Carbohydrate Polymers*, 40: 221-231.
- Thaiudom, S. y Goff, H.D. (2003).** "Effect of kappa-carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures". *International Dairy Journal*, 13 (9): 763-771.
- Thakur, B.R.; Singh, R.K. y Handa, A.K. (1997).** "Chemistry and uses of pectin-a review". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37 (1): 47-73.

- Thiebaud, M; Dumay, E.M. y Cheftel, J.C. (2002).** “Pressure-shift freezing of o/w emulsions: Influence of fructose and sodium alginate on supercooling, nucleation, freezing kinetics and ice crystal size distribution”. *Food Hydrocolloids*, 16: 527-545.
- Thorvaldson, K.; Stading, M.; Nilsson, K.; Kidman, S. y Langton, M. (1999).** “Rheology and structure of heat-treated pasta dough: influence of water content and heating rate”. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 32: 154–161.
- Tijskens, L.M.M.; Waldron, K.W.; Ng, A.; Ingham, L. y Van Dijk, C. (1997).** “The kinetics of pectin methyl esterase in potatoes and carrots during blanching”. *Journal of Food Engineering*, 34 (4): 371–385.
- Tilgner, D.J. (1971).** “A retrospective view of sensory analysis and some considerations for the future”. *Advances in Food Research*, 19: 215-277.
- Tiu, C. y Boger, D.V. (1974).** “Complete rheological characterization of time-dependent products”. *Journal of Texture Studies*, 5: 329–338.
- Toledo, R.T. (1997).** En: *Fundamentals of food process engineering*. Ed. por: New Delhi: CBS Publication., India. Pp: 76–85.
- Tolstoguzov, V. (1985).** “Functional properties of protein–polysaccharide mixtures”. En: *Functional properties of food macromolecules*. Ed. por: Mitchell, J.R. y Ledward, D.A., Elsevier. London. Pp: 385–415.
- Tolstoguzov, V. (1991).** “Functional properties of food proteins and role of protein–polysaccharide interaction”. *Food Hydrocolloids*, 4: 429–468.
- Tolstoguzov, V.B. (1995).** “Some physico-chemical aspects of protein processing in foods. Multicomponent gels. *Food Hydrocolloids*, 9(4): 317–332.
- Tolstoguzov, V.B. (1997).** “Protein–polysaccharide interactions”. En: *Food proteins and their applications*. Ed. por: Damodaran, S. y Paraf, A., Marcel Dekker Inc. New York. Pp: 171–198.
- Tolstoguzov, V. (1999).** “Water management in the design and distribution of quality foods”. En: *ISOPOW*, 7. Ed. por: Roos, Y.H.; Leslie, R.B. y Lillford, P.J., Lancaster. Pp: 199-233.
- Tolstoguzov, V.B. (2000).** “Phase behaviour of macromolecular components in biological and food systems”. *Nahrung*, 44 (5): 299-308.
- Tolstoguzov, V. (2001).** “Some thermodynamic considerations in food formulation”. *Food Science and Biotechnology*, 10(5): 576–582.
- Tolstoguzov, V.I. (2003).** “Thermodynamic considerations of starch functionality in foods”. *Carbohydrate Polymers*, 51: 99–111.
- Tong, C.H. (1988).** *Microwave Heating of Baked Dough Products with Simultaneous Heat and Moisture Transfer*. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI.
- Tong, C.H.; Lentz, R.R. y Lund, D.B. (1993).** “A Microwave Oven with Variable Continuous Power and a Feedback Temperature Controller”. *Biotechnology Progress*, 9: 488-496.
- Truong, V.D. y Walter Jr., W.M. (1994).** “Physical and sensory properties of sweet potato puree texturized with cellulose derivatives”. *Journal of Food Science*, 59: 1175-1 180.

Truong, V.D.; Walter W.M. y Bett K.L. (1998). "Textural properties and sensory quality of processed sweet potatoes as affected by low temperature blanching". *Journal of Food Science*, 63 (4): 739–743.

Tseng, C. y Chang, W. (1988a). "Effects of drying and cooking processes on the texture changes of calabash". *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society*, 26 (3): 273-286.

Tseng, C. y Chang, W. (1988b). "Relationships between changes in texture and chemical composition of calabash and kanpyo (dried calabash shreds) during drying and cooking processes". *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society*, 26 (3): 353-362.

Tung, C.Y.M. y Dynes, P.J. (1982). "Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems". *Journal of Applied Polymer Science*, 27: 569-574.

Turgeon, S.L. y Beaulieu, M. (2001). "Improvement and modification of whey protein gel texture using polysaccharides". *Food Hydrocolloids*, 15 (4-6): 583-591.

Tye, R.J. (1988). "The rheology of starch/carrageenan systems. *Food Hydrocolloids*, 2 (4): 259-266.

Tziboula, A. y Horne, D.S. (1998). "Influence of milk proteins on the gel transition temperature and the mechanical properties of weak κ -carrageenan gels". En: *Gums and stabilisers for the food industry*, vol. 9. Ed. por: Phillips, G.O.; Williams, P.A. y Wedlock, D.J., IRL Press, Oxford. Pp: 202–211.

Udyarajan, C.T.; Horne, D.S. y Lucey, J.A. (2007). "Use of time–temperature superposition to study the rheological properties of cheese during heating and cooling". *International Journal of Food Science and Technology*, 42: 686–698.

Ueng, Y.E. y Chu, Y.J. (1996). "Effect of dietary fibers on cold resistance of surimi". *Food Science-Taiwan*, 23: 266–275.

Ulrich, M.R. (1981). "Behaviour of frozen foods at variable temperatures". *Surgeleation*, 195: 30-32.

UNE 87025 (1996). En: *Manual de análisis sensorial. Tomo I-Alimentación*. Ed. por: AENOR, Recopilación de Normas UNE, AENOR. Pp: 167-186.

Uresti, R.M.; Ramírez, J.A.; López-Arias, N. y Vázquez, M. (2003). "Negative effect of combining microbial transglutaminase with low methoxyl pectins on the mechanical properties and colour attributes of fish gels". *Food Chemistry*, 80: 551–556.

Urlacher, B. y Noble, O. (1997). "Xanthan". En: *Thickening and gelling agents for food*. Ed. por: Imeson, A., Chapman & Hall. London. Pp: 284–311.

Van Buren, J.P. (1973). "Improves firmness without additives". *Food Engineering*, 45 (5): 127.

Van Buren, J.P. (1979). "The chemistry of texture in fruits and vegetables". *Journal of Texture Studies*, 10: 1-23.

van den Eijnde, R.M.; Van der Goot, A. J. y Boom, R.M. (2003). "Understanding molecular weight reduction of starch during heating-shearing processes". *Journal of Food Science*, 68 (8): 2396-2404.

- van den Berg, L.; van Vliet, T.; der Linden, E.; van Boekel, M.A.J.S. y van de Velde, F. (2007).** “Breakdown properties and sensory perception of whey proteins/polysaccharide mixed gels as a function of microstructure”. *Food Hydrocolloids*, 21 (5-6): 961-976.
- Van Dijk, C. y Tijskens, L.M.M. (2000).** “Mathematical modeling of enzymatic reactions as related to texture after storage and mild preheat treatments”. En: *Minimally Processed Fruits and Vegetables*. Ed. por: Alzamora, S.M.; Tapia, M. S. y Lopez-Malo, A., Aspen Publishers: Gaithersburg, MD. Pp: 127-152.
- Van Dijk, C.; Fisher, M.; Holm, J.; Beekhuizen, J.G.; Stolle-Smiths, T. y Boeriu, C. (2002a).** “Texture of cooked potatoes (*Solanum tuberosum*). I. Relationships between dry matter content, sensory-perceived texture, and near-infrared spectroscopy”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (18): 5082–5088.
- Van Dijk, C.; Beekhuizen, J.G.; Gibcens, T.; Boeriu, C.; Fischer, M.; Stolle-Smiths, T. y Boeriu, C. (2002b).** “Texture of cooked potatoes (*Solanum tuberosum*). II. Changes in pectin composition during storage of potatoes”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (18): 5089–5097.
- Van Dijk, C.; Fisher, M.; Beekhuizen, J.G.; Boeriu, C. y Stolle-Smiths, T. (2002c).** “Texture of cooked potatoes (*Solanum tuberosum*).III. Preheating and the consequences for the texture and cell wall chemistry”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (18): 5098–5106.
- van Marle, J.T.; Recourt, K.; van Dijk, C.; Schols, H.A. y Voragen, A.G.J. (1996).** “Structural features of cell walls from potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars *Irene* and *Nicola*”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 (5): 1686-1693.
- van Marle, J.T.; Stolle-Smiths, T.; Van Dijk, C.; Voragen, A.G.J. y Recourt, K. (1997a).** “Chemical and microscopic analysis of potato cell walls during cooking”. *Journal of Agriculture of Food Chemistry*, 45: 50-58.
- van Marle, J.T.; van der Vuurst de Vries, R.; Wilkinson, E.C. y Yuksel, D. (1997b).** “Sensory evaluation of the texture of steam-cooked table potatoes”. *Potato Research*, 40: 79-80.
- van Marle, T. (1997).** “Characterization of changes in potato tissue during cooking in relation to texture development”. Ph.D. Thesis, Wageningen, The Netherlands.
- Varavinit, S.; Shobsngob, S.; Varanyanond, W.; Chinachoti, P. y Naivikul, O. (2002).** “Freezing and thawing conditions affect the gel stability of different varieties of rice flour”. *Starch/Stärke*, 54: 31–36.
- Varela, P. (2007).** “Desarrollos metodológicos para determinar el carácter crujiente como factor primario de calidad en alimentos de distintos orígenes”. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Varela, P.; Salvador, A. y Susana Fiszman, S. (2007).** “Changes in apple tissue with storage time: Rheological, textural and microstructural analyses”. *Journal of Food Engineering*, 78: 622–629.
- Verbeken, D.; Thas, O. y Dewettinck, K. (2004).** “Textural properties of gelled dairy desserts containing kappa-carrageenan and starch”. *Food Hydrocolloids*, 18 (5): 817-823.
- Verlinden, B.E. y De Baerdemaeker, J. (1997).** “Modeling low temperature blanched carrot firmness based on heat induced processes and enzyme activity”. *Journal of Food Science*, 62 (2): 213-218, 229.

Verlinden, B.E.; Yuksel, D.; Baheri, M.; de Baerdemaeker, J. y van Dijk, C. (2000). “Low temperature blanching effect on the changes in mechanical properties during subsequent cooking of three potato cultivars”. *International Journal of Food Science & Technology*, 35 (3): 331-340.

Vinogradov, G.V. y Malkin, A.Ya. (1980). En: *Rheology of Polymers Viscoelasticity and Flow of Polymers*. Ed. por: Mir, Moscow. Pp: 105–121.

Virtanen, A.J.; Goedecken, D.L. y Tong, C.H. (1997). ”Microwave assisted thawing of model frozen foods using feed-back temperature control and surface cooling”. *Journal of Food Science*, 62(1): 150–154.

Vitali, A.A. y Rao, M.A. (1982). “Flow behaviour of guava puree as a function of temperature and concentration”. *Journal of Texture Studies*, 13 (3): 275-289.

Vitali, A.A. y Rao, M.A. (1984). “Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration”. *Journal of Food Science*, 49 (3): 882-888.

Walker, B. (1983). “Gums and stabilisers in food formulations”. En: *Gums and stabilisers for the food industry*, vol. 2. Ed. por: Pergamon Press, Oxford, UK. Pp: 137–161.

Walkinshaw, M.D. y Arnott, S. (1981). “Conformations and interactions of pectins. II. Models for junction zones in pectinic acid and calcium pectate gels”. *Journal of Molecular Biology*, 153: 1075–1085.

Walter, W.M. Jr.; Purcell, A.E. y Nelson, A.M. (1975). “Effects of amylolytic enzyme on "moistness" and carbohydrate changes of baked sweet potato cultivars”. *Journal of Food Science*, 40: 793.

Walter, W.M, Jr. y Hoover, M.W. (1984). “Effect of pre-processing storage conditions on the composition, microstructure, and acceptance of sweet potato patties”. *Journal of Food Science*, 49: 1258-1261.

Walter, W.M. Jr; Truong, V.D.; Simunovic, N. y McFeeters, R.F. (2003). “Low-temperature blanching of sweet potatoes to improve firmness retention: effect on compositional and textural properties”. *Journal of Food Science*, 68 (4): 1244–1247.

Walter, W.M.; Truong, V.D. y Espinel, K.R. (2002). “Textural measurements and product quality of restructured sweetpotato french fries”. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35 (3): 209-215.

Wang, H-H. y Sun, D-W. (1999). “Flow behavior and rheological models of rice flour pastes”. *Journal of Food Process Engineering*, 22: 191-200.

Wang, H-H.; Sun, D-W.; Zeng, Q. y Lu, Y. (1999). “Flow behavior and rheological models of rice flour pastes”. *Journal of Food Process Engineering*, 22: 191-200.

Ward, F.M. (1997). “Hydrocolloid systems as fat mimetics in bakery products: Icings, glazes and filling”. *Cereal Foods World*, 42(5): 386–390.

Warren, D.S. y Woodman, J.S. (1974). “The texture of cooked potatoes: a review”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25 (2): 129–138.

- Warren, D.S.; Gray, D. y Woodman, J.S. (1975).** "Relationship between chemical composition and breakdown in cooked potato tissue". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 26:1989-1997.
- Weemaes, C.A.; Ooms, V.; van Loey, A.M. y Hendrickx, M.E. (1999).** "Kinetics of chlorophyll degradation and color loss in heated broccoli juice". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (6): 2404-2409.
- Wei, Y.P.; Wang, C.S. y Wu, J.S.B. (2001).** "Flow properties of fruit fillings". *Food Research International*, 34: 377-381.
- Windhab, E.J. (1995).** "Rheology in food processing". En: *Physicochemical aspects of food processing*. Ed. por: Beckett, S.T., Blackie. UK. Pp: 80-116.
- Whistler, R.L. y Paschall, E.F. (1965).** En: *Starch: Chemistry and Technology*, vol. 1, *Fundamental Aspects*. Ed. por: Academic Press, New York, USA.
- Whistler, R.L. y Daniel, J.R. (1993).** "Carbohidratos". En: *Química de los alimentos*. 2ª ed. Ed por: Fenemma, O.R., Acribia. S.A. Zaragoza. España
- White, G.V. (1970).** "Rheology in food research". *Journal of Food Technology*, 5 (1): 1-32.
- White, J.P.; Davidson, V.J. y Otten, L. (1993).** "A capillary viscometer for characterization of fluid foods". *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 26: 109-114.
- Wilkinson, C.; Dijksterhuis, G.B. y Minekus, M. (2000).** "From food structure to texture". *Trends in Food Science & Technology*, 11 (12): 442-450.
- Winter, H.H. y Chambon, F. (1986).** "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point". *Journal of Rheology*, 30 (2): 367-382.
- Winton, A.L. y Winton, K.B. (1935).** En: *The structure and composition of foods*. Vol. II (vegetables, legumes and fruits). Ed. por: Winton, A.L. y Winton, K.B., John Wiley, New York.
- Wood, F.W. (1974).** "An approach to understanding creaminess. *Die Stärke*, 26:127-130.
- Woolfe, J. A. (1992).** En: *Sweet potato: An untapped food resource*. Ed. por: Cambridge University Press, Cambridge, UK. Pp: 642.
- Wu, A. y Chang, W.H. (1990).** "Influence of precooking on the firmness and pectic substances of three stem vegetables". *International Journal of Food Science and Technology*, 25: 558-565.
- Wu, S.H. y Seib, P.A. (1990).** "Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability". *Cereal Chemistry*, 67: 202-208.
- Yang, W.H. (1997).** "Rheological behavior and heat transfer to a canned starch dispersion". Computer simulation and experiment. Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York, USA.
- Yang, H.-S. y Lee, Y.-Ch. (2000).** "Changes in physicochemical properties of soft persimmon and puree during frozen storage". *Korean Journal of Food Science and Technology*, 32 (2): 335-340.
- Yang, J.-Y. y Yen, G.-Ch. (1998).** "Effect of blanching conditions on the quality of carrot puree using response surface methodology". *Food Science, Taiwan*, 25 (6): 679-689.

- Yeh, A.I., y Yeh, S.L. (1993).** “Some characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rice starch”. *Cereal Chemistry*, 70, 596–601.
- Yoo, B. y Rao, M.A. (1995).** “Yield stress and relative viscosity of tomato concentrates: effect of total solids and finisher screen size”. *Journal of Food Science*, 60(4): 777-779, 785.
- Yoo, B.; Rao, M.A. y Steffe, J.F. (1995).** “Yield stress of food dispersions with the vane method at controlled shear rate and shear stress”. *Journal of Texture Studies*, 26 (1): 1–10.
- Yoo, B. y Rao, M.A. (1997).** “Relationship between steady viscosity and complex dynamic viscosity of tomato concentrate”. *Food Science and Biotechnology*, 6: 319–321.
- Yoo, B. y Choi, W.S. (1999).** “Effect of fermentation time on rheological properties of kochujang in steady and dynamic shear”. *Food Science and Biotechnology*, 8: 300-304.
- Yoo, B. (2001).** “Rheological properties of hot pepper-soybean paste”. *Journal of Texture Studies*, 32: 307-318.
- Yoo, B.; Yoo, D.; Kim, Y.R. y Lim, S.T. (2003).** “Effect of sugar type on rheological properties of high-methoxyl pectin gels”. *Food Science and Biotechnology*, 12: 316–319.
- Yoo, B. (2005).** “Steady and dynamic shear rheology of glutinous rice flour dispersions” *International Journal of Food Science and Technology*, 41 (6): 601-608.
- Yoshida, T.; Takahashi, M.; Hatakeyama, T. y Hatakeyama, H. (1998).** “Annealing induced gelation of xanthan/water systems”. *Polymer*, 39:1119–1122.
- Yoshimura, A.S.; Prud’homme, R.K.; Princen, H.M. y Kiss, A.D. (1987).** “A comparison of Techniques for measuring yield stress”. *Journal of Rheology* 31(8): 699-710.
- Yoshimura, M.; Takaya, T. y Nishinari, K. (1996).** “Effects of konjac– glucomannan on the gelatinization and retrogradation of corn starch as determined by rheology and differential scanning calorimetry”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 2970–2976.
- Yoshimura, M., Takaya, T. y Nishinari, K. (1998).** “Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac–glucomannan”. *Carbohydrate Polymers*, 35: 71–79.
- Young, K.W. y Whittle, K.J. (1985).** “Color measurement of fish minces using hunter L, a, b values”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36 (5): 383-392.
- Yu, C. y Gunasekaran, S. (2001).** “Correlation of dynamic and steady flow viscosities of food materials”. *Journal of Applied Rheology* 11(3):134-140.
- Yuan, R.C. y Thompson, D.B. (1998).** “Freeze–thaw stability of three waxy maize starch pastes measured by centrifugation and calorimetry”. *Cereal Chemistry*, 75: 571–573.
- Zanoni, B.; Pagliarini, E.; Giovanelli, G. y Lavelli, V. (2003).** “Modelling the effects of thermal sterilization on the quality of tomato puree”. *Journal of Food Engineering*, 56 (2/3): 203-206.
- Zaritzky, N.E.; Añón, M.C. y Calvelo, A. (1982).** “Rate of freezing effect on the colour of frozen beef liver”. *Meat Science*, 7 (4):299–312.
- Zhan, D. F.; Ridout, M.J.; Brownsey, G.J. y Morris, V.J. (1993).** “Xanthan–locust bean gum interaction and gelation”. *Carbohydrate Polymers*, 21(1): 53–58.

Zobel, H.F. y Stephen, A.M. (1995). “Starch: Structure, analysis, and application”. En: Food polysaccharides and their applications. Ed. por: Stephen, A.M., Marcel Dekker. New York. Pp: 19–65.

ANEXOS

ANEXO I.

Fig. 1: Ejemplo de curva y tabla de resultados obtenidas del ensayo TPA

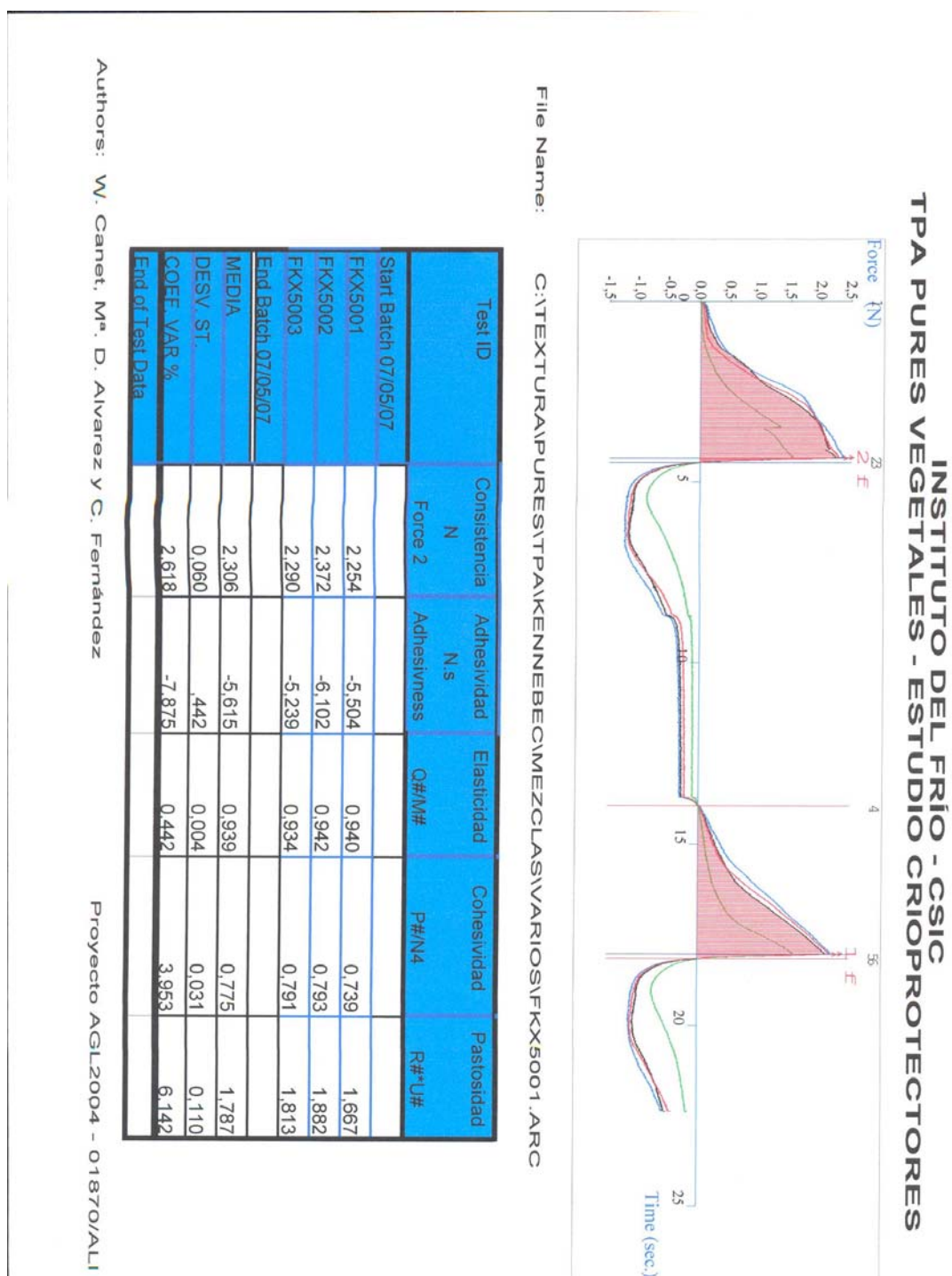


Fig. 2: Ejemplo de curva y tabla de resultados obtenidas del ensayo de penetración cónica

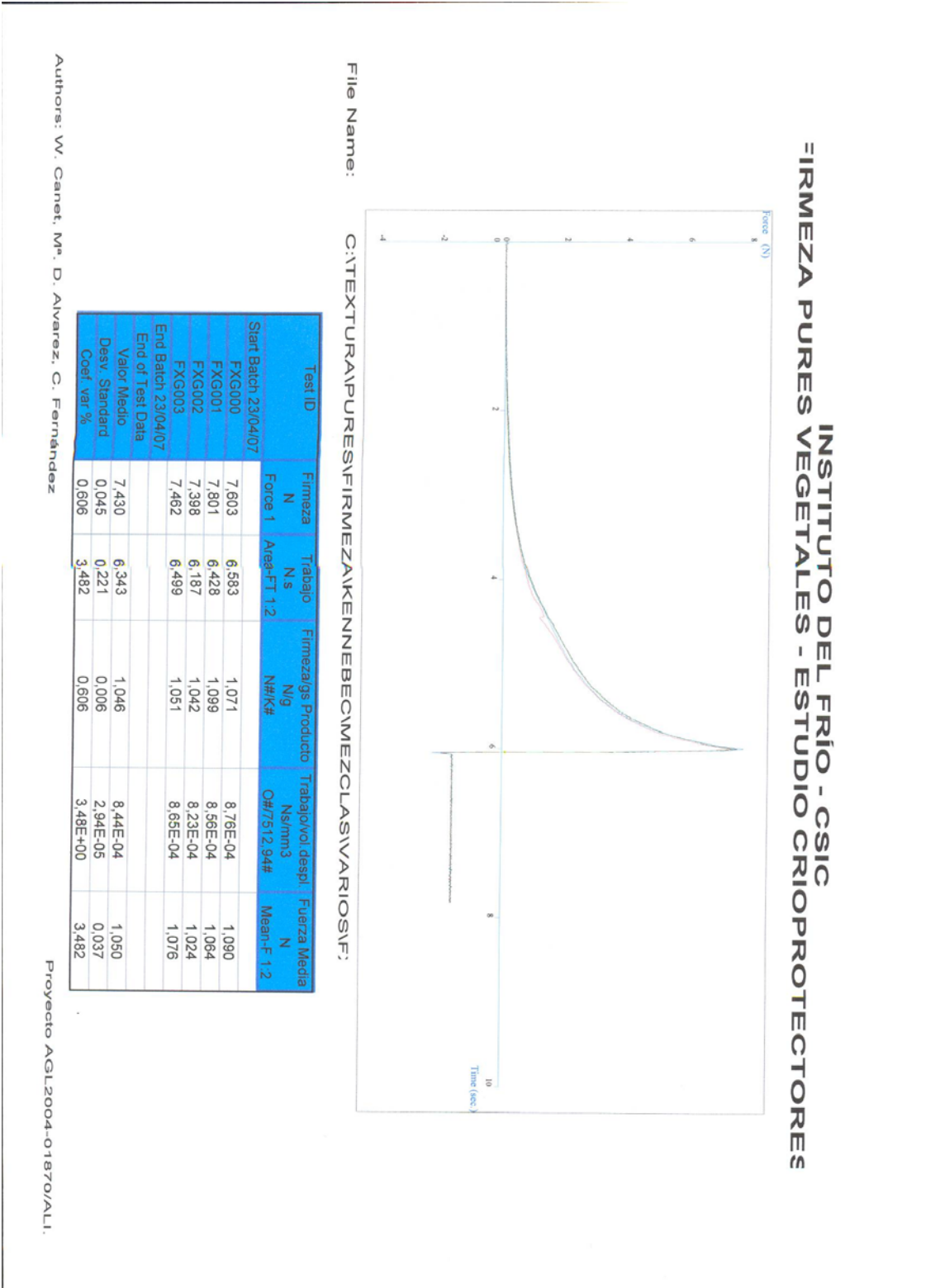
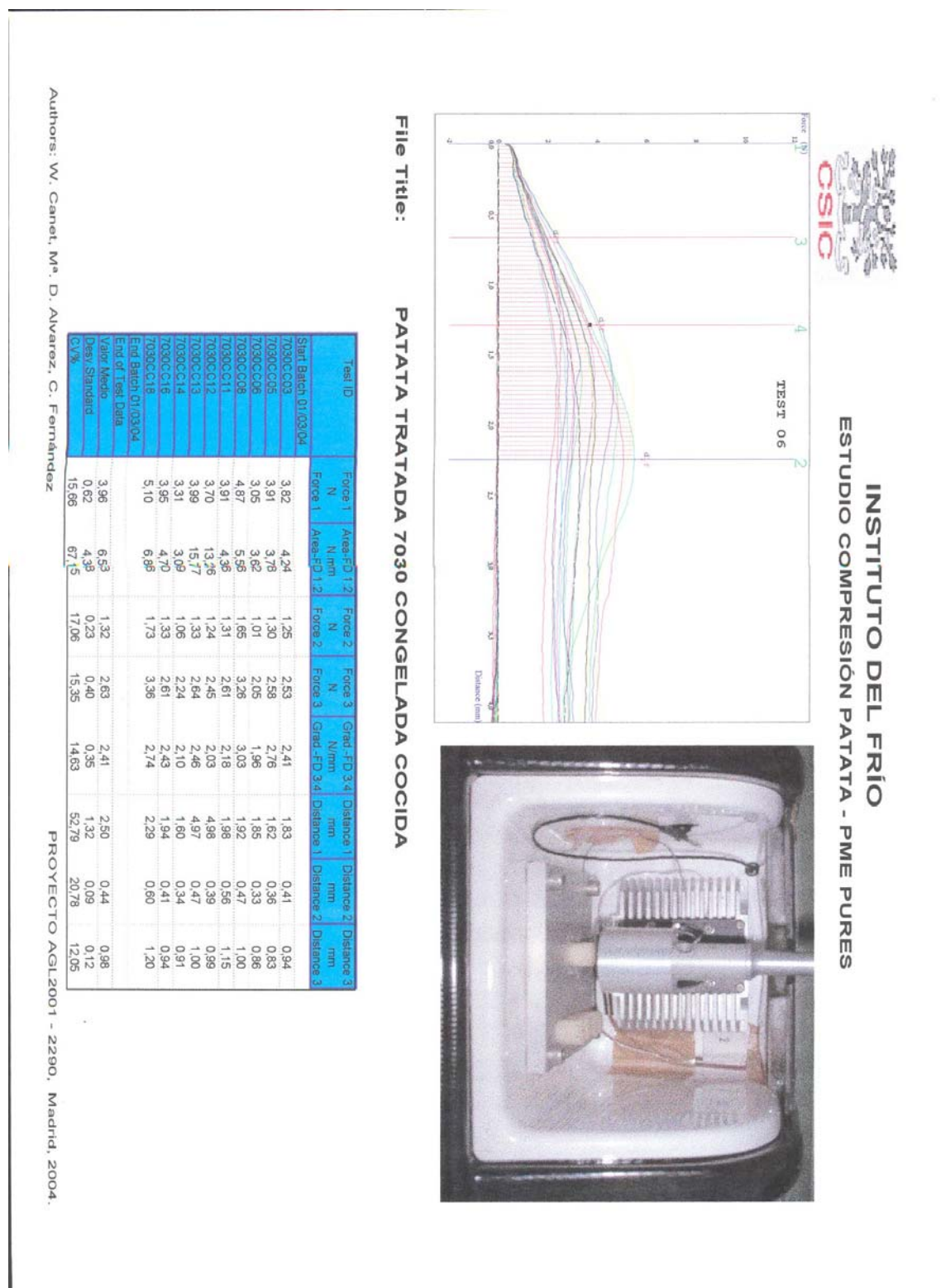


Fig.3: Ejemplo de curva y tabla de resultados obtenidas del ensayo de compresión uniaxial



ANEXO II.

ANÁLISIS SENSORIAL DE PURES DE PATATA CONGELADOS.

Las puntuaciones se atribuirán según una escala de valores de 1 a 5, en la que **1 indica la ausencia total del atributo sensorial y 5 su presencia bien definida.** (**MÉTODO DESCRIPTIVO CUANTITATIVO** utilizado por la Campden Food Preservation Research Association para vegetales congelados (Adams et al. 1981), modificados al tratarse en este caso de purés).

FECHA:

PANELISTA:

MUESTRA:

ANÁLISIS SENSORIAL DEL COLOR EN PURE DE PATATA

Puntuación	Al producto	Colores extraños	Brillo	Uniformidad
1	Muy pálido	Muy ligero	Bajo	Muy baja
2	Ligeramente a moderadamente pálido	Ligero	Ligeramente bajo	Ligeramente uniforme
3	Medio	Moderado	Moderadamente bajo	Moderadamente uniforme
4	Ligeramente a moderadamente intenso	Considerable	Brillante	Uniforme
5	Muy intenso	Muy intenso	Muy brillante	Muy uniforme

ANÁLISIS SENSORIAL DE TEXTURA DE PURES DE PATATA

Puntuación	Consistencia	Adhesividad	Cremosidad	Fibrosidad
1	Nada consistente	Nada adhesivo	Nada cremoso	Nada fibroso
2	Ligeramente consistente	Ligeramente adhesivo	Ligeramente cremoso	Ligeramente fibroso
3	Moderadamente consistente	Moderadamente adhesivo	Moderadamente cremoso	Moderadamente fibroso
4	Consistente	Adhesivo	Cremoso	Fibroso
5	Muy consistente	Muy adhesivo	Muy cremoso	Muy fibroso

ANÁLISIS SENSORIAL DE SABOR EN PURES DE PATATA

Puntuación	Dulce	Al producto	Extraño
1	Nada dulce	Muy bajo	Nada extraño
2	Ligeramente dulce	Ligeramente bajo	Ligeramente extraño
3	Moderadamente dulce	Moderadamente fuerte	Moderadamente extraño
4	Dulce	Fuerte	Extraño
5	Muy dulce	Muy fuerte	Muy extraño

COMENTARIOS:

ANÁLISIS SENSORIAL DE PURES VEGETALES CONGELADOS.

I.- PERFIL DE TEXTURA

El perfil de textura es la descripción de la textura de un alimento en función de sus características mecánicas, geométricas, y de superficie, así como del orden en que se perciben desde la manipulación previa a la ingestión, hasta el final de la misma.

El perfil que se plantea **está adaptado** a la evaluación de purés vegetales congelados a partir de la Norma UNE 87025:1996. (Análisis sensorial, Recopilación de Normas UNE, Tomo 1 – Alimentación, Pág. 167- 186, AENOR 1997.

FECHA:

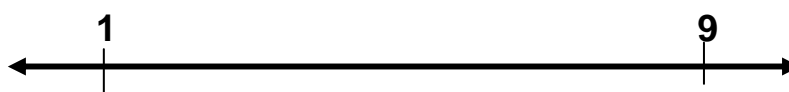
PANELISTA:

MUESTRA:

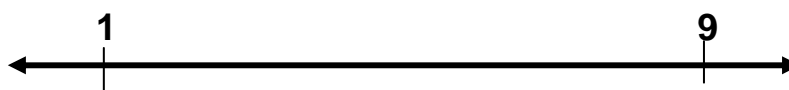
NOTA: La estimación de las magnitudes del perfil de textura de purés vegetales congelados propuesto se basa en una escala descriptiva de intensidad de 9 puntos donde **1 corresponde a NO DETECTABLE y 9 a EXTREMADAMENTE INTENSO.**

1.- ATRIBUTOS PERCEPTIBLES ANTES DE INTRODUCIR EL PURE EN LA BOCA.

- **Granulosidad:** propiedad geométrica relacionada con la percepción del tamaño y de la forma de las partículas (los términos “cremoso, harinoso, grumoso, arenoso y granuloso” sugieren la idea de una escala creciente de percepción del grosor de las partículas).

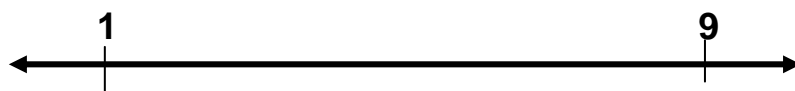


- **Humedad:** propiedad de superficie que describe la absorción del agua por el puré (los términos más comunes son: seco, húmedo, jugoso, succulento y acuoso).

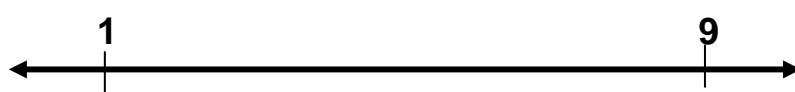


2.- ATRIBUTOS PERCEPTIBLES AL INTRODUCIR LA PORCIÓN DE PURÉ EN LA BOCA. Son las propiedades que se perciben durante el primer contacto con el puré dentro de la boca.

- **Adherencia:** Propiedad mecánica de la textura relativa al esfuerzo requerido para separar el alimento de otra superficie (cuchara).



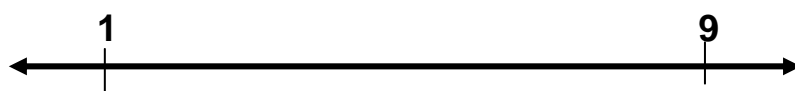
- **Densidad:** Propiedad relacionada con el grado en que la muestra es tanto más sólida o compacta.



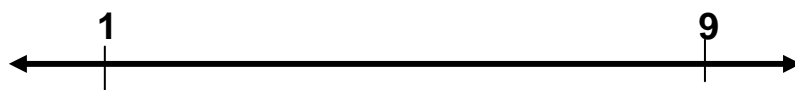
- **Homogeneidad:** Propiedad relacionada con el grado en que la muestra está libre de partículas o irregularidades.



- **Humedad:** propiedad relacionada con el contenido de agua del puré (los términos más comunes son: seco, húmedo, jugoso, succulento y acuoso).

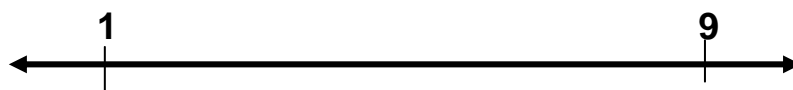


- **Firmeza, Consistencia:** termino genérico que describe la propiedad del puré a resistir un cambio permanente de forma (la intensidad se percibe como el nivel de fuerza necesaria para comprimir la muestra entre la lengua y el paladar).

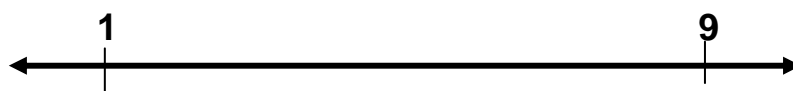


3.- ATRIBUTOS PERCEPTIBLES DURANTE PREPARACIÓN DEL PURÉ EN LA BOCA PARA LA INGESTIÓN (EQUIVALENTE A LA MASTICACIÓN EN ALIMENTOS SÓLIDOS). Son todas las propiedades que se ponen de manifiesto durante el proceso de manipulación del puré en la cavidad bucal previamente a la deglución.

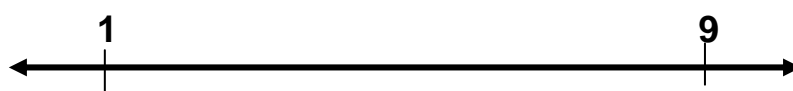
- **Cohesividad, Pastosidad:** propiedad mecánica relacionada con el esfuerzo requerido para reducir el puré al estado necesario para su deglución evaluando la resistencia del puré a desintegrarse.



- **Adhesividad del puré:** Propiedad mecánica de la textura relativa al esfuerzo requerido para separar el alimento de cualquier superficie de la boca (dientes, encías, paladar), la intensidad se percibe como el nivel de fuerza requerido para separar con la lengua la muestra comprimida a las superficies de la boca (especialmente al paladar).

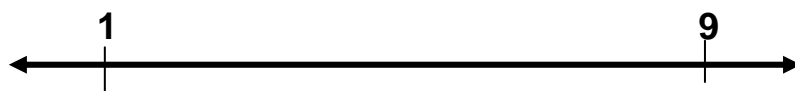


- **Fibrosidad:** propiedad relacionada con el contenido de fibras percibidas durante el proceso de manipulación del puré en la cavidad bucal previamente a la deglución.

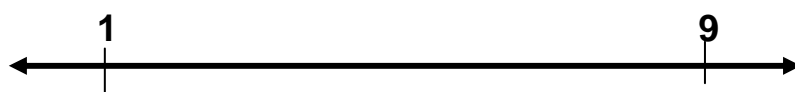


4.- ATRIBUTOS PERCEPTIBLES DURANTE LA FASE TERMINAL Y RESIDUAL. Son las relacionadas con las sensaciones producidas durante la propia deglución o ingestión del puré y las sensaciones de la fase residual.

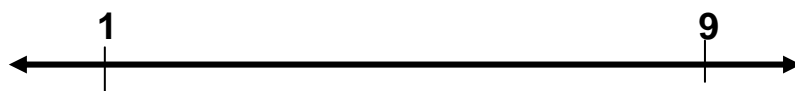
- **Facilidad de deglución:** propiedad relacionada con la facilidad con que el puré es llevado hacia la parte de atrás del paladar y tragado.



- **Recubrimiento del paladar:** propiedad relacionada con la sensación de permanencia del puré en el paladar después de tragado o ingerido.

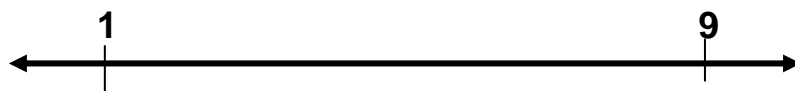


- **Fibrosidad:** propiedad relacionada con el contenido de fibras percibidas durante la propia deglución o ingestión del puré y las sensaciones de la fase residual.



II.- ACEPTABILIDAD GLOBAL

La estimación de la **ACEPTABILIDAD GLOBAL** respecto al conjunto de todos los atributos sensoriales (textura, color, sabor) de purés vegetales congelados propuesto se basa en una escala hedónica de 9 puntos donde **1 corresponde a DISGUSTA EXTREMADAMENTE** y **9 a GUSTA EXTREMADAMENTE**.



ANEXO III

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE DIFERENTES MEZCLAS DE CRIOPROTECTORES EN LA CALIDAD FINAL DEL PURÉ DE PATATA NATURAL FRESCO Y CONGELADO

Tras el estudio del efecto de la **adición individual de los diferentes crioprotectores señalados** en las características reológicas, textura, color y en la calidad sensorial final del puré de patata, tanto recién elaborado como procesado bajo las condiciones descritas, así como de su concentración, se decidió adicionar a los mismos **mezclas de diferentes crioprotectores** a fin de investigar el efecto producido en la calidad del puré de patata, por la existencia posible de fenómenos de compatibilidad (sinergismo) o incompatibilidad (repulsión) entre ellos.

Por lo tanto, específicamente los estudios siguientes se dirigieron a la elaboración y caracterización de un puré de patata natural congelado estabilizado mediante la adición de una mezcla de crioprotectores [establecida en dos polisacáridos (pectina de bajo metoxilo amidada/goma xantana o kappa-carragenato/goma xantana) o en una proteína y un polisacárido (caseinato sódico/goma xantana)], y cuyo objetivo evidente fue lograr inhibir el deterioro de la textura consecuencia de fenómenos de sinéresis e inestabilidad inducidos por el proceso de congelación. En esta serie de experimentos, se utilizó como control un puré de patata natural fresco recién elaborado sin la adición de crioprotectores.

La incorporación de estas mezclas pretendía fundamentalmente que la protección conferida fuera evidente a tenor de su incorporación, de forma que el puré de patata elaborado presentara posteriormente a una congelación rápida mediante convección forzada de vapores de nitrógeno líquido, una conservación más o menos prolongada al estado congelado y una descongelación y calentamiento final en microondas, características organolépticas similares, e incluso superiores, tanto a las de los productos que se comercializan actualmente, como a las que posee un puré de patata fresco elaborado con una preparación culinaria convencional.

De forma más concreta, la investigación de la estabilización del puré de patata natural congelado objeto de este apartado, se llevó a cabo mediante metodología de superficies de respuesta (RSM), y consistió en adicionar al resto de los constituyentes formularios [tubérculos de patata cv. *Kennebec*, leche semidesnatada esterilizada en

botella, agua y sal (NaCl)] una de las tres mezclas de crioprotectores siguientes que comprendían:

A) dos polisacáridos, pectina de bajo metoxilo y goma xantana, ambos adicionados en las concentraciones individuales dadas por un diseño central compuesto rotatable, variando la concentración de la pectina entre 1,5 y 4,5 g kg⁻¹ y la de la goma xantana entre 0,5 y 2,5 g kg⁻¹.

B) dos polisacáridos, kappa-carragenato y goma xantana, ambos adicionados en las concentraciones individuales dadas por un diseño central compuesto rotatable, variando la concentración del carragenato entre 1,5 y 4,5 g kg⁻¹ y la de la goma xantana entre 0,5 y 2,5 g kg⁻¹.

C) una proteína y un polisacárido, caseinato sódico y goma xantana, ambos adicionados en las concentraciones individuales dadas por un diseño central compuesto rotatable, variando la concentración del caseinato entre 2,5 y 7,5 g kg⁻¹ y la de la goma xantana entre 0,5 y 2,5 g kg⁻¹.

Particularmente, de los estudios previos se dedujo que la utilización de la goma xantana como elemento fundamental en las tres mezclas de crioprotectores aportaba un hidrocoloide que soporta muy bien los procesos de congelación-descongelación, además de aportar una alta cremosidad en el producto final debido al carácter pseudoplástico que presenta en solución, confiriéndole una sensación menos gomosa en la boca que otras gomas con comportamiento newtoniano.

Los resultados más notables de estas investigaciones permitieron concluir que la adición al puré de patata de la mezcla de crioprotectores compuesta por la goma xantana unida a kappa-carragenato (mezcla B), uno y otro adicionados en concentraciones individuales de 1,5 g kg⁻¹ o, en su caso, a caseinato sódico (mezcla C), igualmente añadidos en concentraciones individuales de 1,5 g kg⁻¹, estabiliza e inhibe el deterioro de la textura inducida por el proceso de congelación, exhibiendo asimismo el producto unas características reológicas, textura, medidas de color y calidad sensorial normalizadas, lo que se constató a través de los métodos descritos a lo largo de este trabajo.

Así, el puré de patata natural congelado estabilizado mediante las mezclas B y C, congelado y descongelado en microondas, se caracterizó por tener las propiedades reológicas oscilatorias y estacionarias, las medidas objetivas de textura, los parámetros del color y fisicoquímicos comprendidos en los intervalos que se muestran en las tablas 1-4.

El puré de patata elaborado mediante la adición de κ -C y XG en concentraciones individuales de $1,5 \text{ g kg}^{-1}$ posee, en términos generales y en lo que se refiere a sus propiedades reológicas y de textura instrumental, valores significativamente superiores de viscosidad y umbral de fluencia, consistencia, adhesividad, resistencia máxima a la penetración y fuerza media de penetración que los que corresponden al control fresco; por lo tanto, se demuestra que la elaboración del puré de patata por razón de la adición a los constituyentes formularios de la mezcla de κ -C y XG, seguida de la congelación y descongelación planteadas para el procesado posterior del producto resultante, produce un incremento del espesor del puré de patata, aumentando las uniones entre moléculas después de la congelación y descongelación, en comparación con el puré fresco recién elaborado sin crioprotectores. Se constató, por lo tanto, que la mezcla de ambos polisacáridos adicionada al puré de patata natural, salvaguarda e incluso potencia sus propiedades espesantes exhibidas individualmente.

Los kappa-carragenatos se caracterizan por su capacidad para combinarse en dobles hélices e interaccionar con la caseína con la que forman estructuras de red (Tárrega y col., 2006). Dicho aumento podría adscribirse, por una parte, a su capacidad para inmovilizar agua y para combinarse en dobles hélices y, por otra, a posibles interacciones entre el polisacárido sulfatado aniónico y la proteína desnaturalizada de la leche, dado que esta última tiene un efecto de sinergia en la capacidad de formar geles de κ -C (Tecante y Doublier, 1999), como consecuencia de un aumento en la incompatibilidad termodinámica asociado con la formación de complejas interacciones electrostáticas ligadas a los grupos cargados que quedan expuestos en la superficie de los biopolímeros (Mleko y col., 1997; Baeza y col., 2002). La presencia del almidón de patata puede también acelerar la gelificación de κ -C debido a efectos de acoplamiento entre el carragenato y la amilosa, produciendo un fenómeno de sinergismo decisivo que contribuye a mejorar las uniones entre moléculas (Faria-Tischer y col., 2006).

Sin embargo, también la adición de sal ejerce una influencia a tener en cuenta en la capacidad de formar geles de los carragenatos (De Freitas y col., 1997). Los cationes afectan el balance de fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas, de manera que sólo una óptima gelificación acontece en presencia de ciertos niveles de cada catión. El puré de patata, contiene calcio, por una parte, e iones alcalinos (Na^+) procedentes de la sal, los cuales pueden unirse a la hélice del polisacárido neutralizando parcialmente los grupos sulfato, causando la agregación de las dobles hélices e incrementando la resistencia del gel (Picullel, 1991). Asimismo, el κ -C y la XG, ambos cargados

negativamente, del mismo modo pueden reforzar la estructura de red tridimensional en sistemas que contienen almidón aniónico, como es el caso del puré de patata, que reúne entre sus ingredientes almidón de patata conteniendo grupos fosfato cargados negativamente.

En cualquier caso, en este complejo sistema, los tres polisacáridos presentes (almidón de patata, κ -C y XG) compiten por la sal añadida, el agua disponible, así como por el calcio, siendo las asociaciones resultantes las responsables últimas de la estructura y, por lo tanto de la textura obtenida en el puré.

El puré de patata elaborado mediante la adición de los crioprotectores goma xantana junto al caseinato sódico, presenta en lo que se refiere a propiedades reológicas y de textura instrumental, valores superiores de viscosidad y umbral de fluencia, que los pertenecientes al puré control, pero generalmente una consistencia, adhesividad, resistencia máxima a la penetración y fuerza media de penetración inferiores a las del control fresco; por lo tanto, la elaboración del puré de patata mediante la adición a los constituyentes formularios de la mezcla de crioprotectores SC y XG, seguida de la congelación y descongelación planteadas para el procesado del producto resultante, produce un incremento de la viscosidad y umbral de fluencia del producto, comparativamente con el control, pero posee una capacidad espesante inferior a la que manifiesta la adición de la mezcla de XG con el polisacárido κ -C.

La superior viscosidad y umbral de fluencia determinados en el puré objeto de este último ejemplo, en comparación con el puré fresco control, podría adscribirse a un efecto de sinergia entre el almidón de la patata, cargado negativamente, y el caseinato sódico como consecuencia de incompatibilidad termodinámica entre los diferentes biopolímeros. Cuando el pH es superior al punto isoelectrico de la proteína, la carga neta de esta última llega a ser negativa y, por lo tanto, aumentan las fuerzas electrostáticas repulsivas promoviendo efectos de exclusión de volumen. Ello conlleva la concentración de ambos biopolímeros en micro fases separadas favoreciendo la gelificación del polisacárido (Baeza y col., 2002). La XG no forma geles por si misma, sin embargo, tampoco se descarta que tanto posibles interacciones SC/XG, como la presencia del almidón de patata en el sistema, pudieran favorecer que el xantano exhibiese propiedades gelificantes. Asimismo, la goma xantana, cargada negativamente, puede reforzar la estructura de red tridimensional en sistemas que contienen almidón aniónico, como es el caso del puré de patata que, como se menciona anteriormente,

incluye entre sus componentes almidón de patata conteniendo grupos fosfato cargados negativamente.

Destaca, del mismo modo, la prácticamente no existencia de diferencias entre los parámetros verdor e índice de amarillez medidos en los purés de patata elaborados mediante la adición de las mezclas B y C y en el control (tabla 4), y a pesar de que es posible encontrar objetivamente una ligera diferencia de color entre el puré fresco elaborado de forma convencional y los adicionados con las mezclas de crioprotectores y seguidamente procesados, estas últimas no fueron detectadas por los panelistas. En el caso de la adición de mezcla de κ -C y XG, el producto presenta un color levemente más oscuro que el puré elaborado con la mezcla de SC y XG.

Además, el puré de patata elaborado mediante la adición de κ -C y XG o de SC y XG, exhibe una absoluta capacidad para retener agua en comparación con la elevada sinéresis comprobada en el puré control (tabla 4); ello es viablemente resultado de un fenómeno de sinergismo procedente de la manifiesta capacidad de interaccionar con el agua que se atribuye al uso de cada biopolímero separadamente. Esta alta capacidad de retención de agua es substancialmente positiva, dado que el producto se descongela en microondas, y ello va a impedir que se produzca una pérdida excesivamente rápida de agua del producto, evitando un indeseable endurecimiento.

Finalmente, el puré de patata natural congelado estabilizado mediante la adición de κ -C y XG recibió por parte de los panelistas una puntuación de aceptabilidad global (tabla 5) relativa a su calidad sensorial (textura, color y sabor) de 8,2-8,9 (en una escala de 1 a 10). Entre las razones alegadas y aportadas por los panelistas para justificar la elevada aceptabilidad del mismo, cabría destacar la alta percepción de cremosidad que el producto produce en la boca; esta última imputable a la incorporación de la goma xantana. Hay que señalar, que esta puntuación fue significativamente superior a la otorgada al puré de patata fresco elaborado para servir de control, y que tan solo fue de 6,5-7,2. A su vez, el puré de patata natural congelado estabilizado mediante la adición de SC y XG recibió por parte de los panelistas una puntuación relativa a su aceptabilidad global de 8,4-8,7, calificación que fue también significativamente superior a la otorgada al puré de patata fresco control.

En términos generales, si se comparan los purés de patata elaborados con ambas mezclas, se verifica que la textura del puré de patata añadido con la mezcla de goma

xantana y kappa-carragenatos es más consistente, y es preferida a aquella del puré elaborado con la mezcla de goma xantana y caseinato sódico.

Tabla 1.- Propiedades reológicas oscilatorias características de los purés de patata naturales congelados.

Mezcla	Módulo elástico, G' (Pa)	Módulo viscoso, G'' (Pa)	Viscosidad compleja, η^* (Pa s)
(B)	3800,0-5200,0	800,0-1200,0	3600,0-5000,0
(C)	2600,0-4200,0	600,0-900,0	2500,0-4000,0
Control	7000,0-9000,5	900,0-1300,0	6500,0-8500,0

Tabla 2.- Propiedades reológicas estacionarias definitorias del comportamiento viscoso de los purés de patata naturales congelados.

Mezcla	η_{10} (Pa s)	η_{100} (Pa s)	σ_{0C} (Pa)	σ_{0B} (Pa)
(B)	22,5-29,5	3,0-4,6	110,0-140,0	140,0-190,0
(C)	17,0-20,0	2,5-3,5	90,0-120,0	125,0-145,0
Control	11,0-14,0	1,5-2,5	78,0-90,0	90,0-111,5

Tabla 3.- Medidas objetivas de textura características de los purés de patata naturales congelados.

Mezcla	Perfil de textura instrumental		Penetración cónica	
	Consistencia (N)	Adhesividad (N s)	Máxima resistencia a la penetración (N)	Fuerza media de penetración (N)
(B)	2,2-2,5	(-4,5)-(-5,8)	13,2-16,6	1,7-2,0
(C)	1,3-2,0	(-3,0)-(-4,5)	8,2-12,2	1,0-1,8
Control	1,6-2,1	(-3,5)-(-4,8)	10,0-14,0	1,3-1,8

Tabla 4.- Parámetros del color y fisicoquímicos característicos de los purés de patata naturales congelados

Mezcla	a*	YI= (142,86b*/L*)	ΔE	Exudado (%)	TSS (g/100 g (w/w))	pH
(B)	(-3,3)-(-3,7)	17,0-18,0	0,3-1,2	0,0	11,0-13,0	6,15-6,17
(C)	(-3,6)-(-3,9)	16,0-18,0	0,6-1,3	0,0	11,5-13,5	6,12-6,19
Control	(-3,2)-(-3,6)	17,5-18,5	0,0	11-12	12,0-13,5	6,13-6,15

Tabla 5.- Aceptabilidad global de los purés de patata naturales congelados.

Mezcla	Aceptabilidad global
(B)	8,2-8,9
(C)	8,4-8,7
Control	6,5-7,2

- **(B):** Puré estabilizado por la mezcla de crioprotectores goma xantana/kappa-carragenato.
- **(B):** Puré estabilizado por la mezcla de crioprotectores goma xantana/caseinato sódico.
- **Control:** Puré natural fresco.

Los resultados derivados de este estudio han permitido obtener hasta la fecha:

- Una Patente de Invención: WENCESLAO CANET, MARÍA DOLORES ÁLVAREZ, CRISTINA FERNÁNDEZ, de Título: PURÉ DE PATATA NATURAL ESTABILIZADO MEDIANTE UNA MEZCLA DE CRIOPROTECTORES Y SU PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN. N. de solicitud: P2007003394, País de prioridad: ESPAÑA con Fecha de prioridad: 21-12-2007.
- Una publicación científica (ÁLVAREZ MD, FERNÁNDEZ C, CANET W, Oscillatory properties of fresh and frozen/thawed mashed potatoes as modified by mixtures of amidated low-methoxyl pectin and xanthan gum; aceptada para su publicación en “Special Journal Issue on Potato” para ser publicada por Global Science Books (GSB), UK, 2008.

ANEXO IV

Efecto de la temperatura, geometría, espesor de muestra y fricción superficial en las propiedades reológicas oscilatorias de puré de patata

“The effect of temperature, geometry, gap and surface friction on oscillatory rheological properties of mashed potatoes”

Se analizan y comparan los datos oscilatorios obtenidos para puré de patata elaborado a partir de tubérculos frescos utilizando geometrías de diferente diseño y dimensiones, a temperaturas de muestra de 25 y 55 °C. Las geometrías de medida utilizadas son: platos paralelos lisos (PP40 y PP20, de 40 y 20 mm de diámetro respectivamente), conoplateo (CP 4/40, de 40 mm de diámetro y ángulo de 4°), FL25 hélice de 4 aspas (D=25 mm, h=55 mm) y platos paralelos serrados (SP P40, 40 mm de diámetro). Se usaron 3 espesores de muestra diferentes (2, 1.5 y 1 mm). Las propiedades reológicas oscilatorias medidas fueron significativamente afectadas, no sólo por la temperatura de la muestra, sino también por la geometría de medida utilizada, además de por el espesor de muestra y la fricción entre sus superficies de cizalla. Los valores de los parámetros dinámicos fueron más altos a 55 que a 25 °C, posiblemente indicando el inicio y propagación de la gelatinización de los gránulos de almidón. Inesperadamente, las geometrías con mayor capacidad de fricción, como los platos paralelos serrados y la hélice, presentaron propiedades viscoelásticas inferiores en comparación con los resultados derivados de otras geometrías con menor capacidad de fricción. Este resultado evidencia la influencia de otros factores en las propiedades reológicas oscilatorias del puré de patata, tales como la precisión de medida del reómetro a muy pequeñas y distintas deformaciones, la homogeneidad de la temperatura en las diferentes muestras, la existencia de una compleja dependencia en la posible condición de tensión compleja que se impone sobre el material tras su carga, o incluso la tendencia de las muestras a secarse. Este estudio destaca la dificultad en reconciliar resultados reológicos obtenidos de diversas fuentes y la necesidad de estandarizar los métodos reológicos, de manera que los resultados reológicos obtenidos en distintos laboratorios se puedan analizar y comparar críticamente.

THE EFFECT OF TEMPERATURE, GEOMETRY, GAP AND SURFACE FRICTION ON OSCILLATORY RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MASHED POTATOES

MARÍA DOLORES ALVAREZ¹, WENCESLAO CANET
and CRISTINA FERNÁNDEZ

*Department of Plant Foods Science and Technology
Instituto del Frío-CSIC, José Antonio de Novais no.10
E-28040 Madrid, Spain*

Accepted for Publication December 14, 2006

ABSTRACT

Oscillatory data obtained for mashed potatoes made from fresh tubers from measuring geometries of different designs and sizes were analyzed and compared at the sample temperatures of 25 and 55°C. The measuring geometries used were smooth parallel plates (PP40 and PP20, 40- and 20-mm-diameter plates, respectively); truncated cone and plate (CP 4/40, 40-mm-diameter cone having an angle of 4°); FL25 four-bladed vane tool (diameter: 25 mm, height: 55 mm); and serrated parallel plate (SPP40, 40-mm-diameter plate). Three different gaps between plates were used (2, 1.5 and 1 mm) to simulate the range of aggregate spacing in fresh mashed potatoes. The measured oscillatory rheological properties were significantly affected not only by the sample temperature but also by the test geometry used and the friction of and gap between its shearing surfaces. Dynamic parameter values were higher at 55 than at 25°C, possibly indicating the onset and propagation of gelatinization of the potato starch grains. Unexpectedly, test geometries with higher friction capabilities, such as the serrated plate and vane tool, presented lower viscoelastic properties compared with results of other test geometries with lower friction capabilities. This result provides evidence of the influence of other factors on the measured oscillatory rheological properties of the mashed potato, such as measurement accuracy of the rheometer at different very small strains, homogeneity of the temperature for the different samples, existence of a complex dependency on the possibly complex stress condition that is imposed on the material upon loading, or even samples being prone to drying. The effect of the variation of the gap between parallel plates on oscillatory parameters depended on the shearing wall

¹ Corresponding author: TEL: +34-91-549-23-00; FAX: +34-91-549-36-27; EMAIL: ifrat44@if.csic.es

friction. The study highlights the difficulty in reconciling rheological results from different sources and the need for standardized rheological test methods so that rheological interlaboratory results can be critically analyzed and compared.

PRACTICAL APPLICATIONS

This work shows that oscillatory rheological properties of mashed potatoes are significantly affected by the sample temperature, the test geometry used and the friction of and gap between its shearing surfaces. Besides this, results provide evidence of the influence of other factors on the measured oscillatory rheological properties of the mashed potato, such as measurement accuracy of the rheometer at different very small strains, homogeneity of the temperature for the different samples, existence of a complex dependency on the possibly complex stress condition that is imposed on the material upon loading or even samples being prone to drying. Therefore, in an industrial environment, it is recommended that the 40-mm serrated parallel plate geometry be used with an intermediate gap (1.5 mm) and with a sample temperature of 55°C, because that is the preferred temperature for consumption. These conditions can pronounce other important parameters, such as composition or processing effects, which are masked by variation in conditions.

INTRODUCTION

The demand for convenience foods has risen significantly with the increase in the number of working mothers, and processing industries have been successfully manufacturing and marketing convenience foods. Frozen purees made from vegetables such as potatoes and from mixtures of vegetables are a relatively new kind of high-quality product with a good potential market in Europe (Alvarez and Canet 2001a). Therefore, knowledge of the rheological properties of mashed potatoes is required for the design, selection and operation of the equipment involved for mixing, freezing, storage and pumping of mashed potatoes. Furthermore, the quality of dispersion-based products, such as texture and mouthfeel, is directly linked to the rheological properties of the product. Potato purees are considered starchy foods and as such may present quality problems such as syneresis and organoleptic and textural changes (Alvarez and Canet 2001a,b; Alvarez *et al.* 2004). In hydroxypropyl potato starch pastes, these problems have been ascribed to phase separation caused by the retrogradation of the starch (Eliasson and Kim 1992; Kim and Eliasson 1993; Kim *et al.* 1993).

Wide temperature ranges are encountered during the processing and storage of pureed foods, and therefore the effect of temperature on rheological properties needs to be documented (Rao 1999). The rheological behavior of natural and commercial potato purees has been studied in steady and dynamic shear conditions at sample temperatures ranging from 25 to 65C (Alvarez *et al.* 2004). Viscoelastic properties of sweet potato puree infant food have been evaluated in the range of 5–80C (Ahmed and Ramaswamy 2006a) and those of three commercial vegetable puree-based baby foods (pea, corn and wax bean) have been evaluated in the range of 20–80C (Ahmed and Ramaswamy 2006b). It has been found that mashed potatoes should be warmed and preferably consumed at 55C (Alvarez *et al.* 2005; Canet *et al.* 2005). Also, there has been a study to ascertain the changes occurring in dynamic properties of frozen vegetable purees during nonisothermal heating (20–90C) and cooling to 20C (Alvarez and Canet 2001a).

The starch paste is subjected to both thermal and mechanical treatment, thus making it difficult to relate viscous behavior to the single-parameter viscoamylograph measurement (Ahmed and Ramaswamy 2006b). Foods can exhibit viscous or elastic behavior or a combination of the two, which are generally recognized as viscoelastic properties. The method most commonly used to study the viscoelastic property of foods is oscillatory viscometry, which provides more details about the rheological behavior of foods than conventional rheometric parameters such as the flow-behavior index or consistency coefficient (Ahmed and Ramaswamy 2006a). In recent years, technical advances in rheometer fabrication and in the functional properties of various foods have generated increased interest in the characterization of semisolid foods using oscillatory viscometry. Small-amplitude oscillatory (dynamic) tests allow researchers to relate dynamic rheological parameters to the molecular structure and glass transition temperatures of the sample (Gunasekaran and Ak 2000).

Special care is needed in interpreting results of oscillatory rheology tests and in comparing results from different sources because such results are dependent on the testing method used (Nehdi and Rahman 2004). There is currently a shortage of information in the literature regarding the effect produced on the oscillatory rheological properties of either mashed potatoes or other pureed foods by varying the oscillating geometries, the gap (sample thickness) and the level of friction of their shearing surfaces. However, to ensure that the rheological properties measured are the properties of the mashed potatoes and not artifacts produced by the method of investigation, it is important to obtain comparative data from flow geometries of different designs (e.g., parallel plate, cone and plate, and vane tool), sizes (plate diameters, gap-widths in the geometries) and surface friction (smooth and serrated parallel plates). The main objective of this study was to analyze and compare

the oscillatory rheological properties of mashed potatoes at 25 and 55°C using various test geometries with different gaps and friction conditions.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of Samples

Mashed potatoes were prepared using fresh potato tubers (cv. Kennebec) from Galicia (Spain). Tubers having weights (g) within the confidence interval ($95.69 \leq \mu \leq 111.81$) and specific weights (g/cm^3) within the interval ($1.0721 \leq \mu \leq 1.0787$), $P \leq 0.01$, were used. The peak availability of fresh potato tubers is from November to March, and they are very suitable for making mashed potatoes (Alvarez *et al.* 2005; Canet *et al.* 2005; Fernández *et al.* 2006). Raw material was stored in a chamber at $5 \pm 1^\circ\text{C}$ and 85% relative humidity throughout the experiment. Tubers were manually washed, peeled and diced. Mashed potatoes were then prepared from 607.7 g/kg of potatoes, 230.8 g/kg of semi-skimmed in-bottle sterilized milk, 153.8 g/kg of water and 7.7 g/kg of salt using a Thermomix TM 21 food processor (Vorwerk España, M.S.L., S.C., Madrid, Spain). The potatoes, water and salt were cooked first for 20 min at 100°C (blade speed: 100 rpm), and then the amount of liquid evaporated during boiling was determined by weighing the ingredients before and after boiling. This was then compensated by the addition of boiling water, and the ingredients (including the milk) were again cooked at 100°C for 5 min. The mash was immediately triturated for 40 s (blade speed: 2,000 rpm). The product was immediately homogenized through a stainless steel sieve (diameter: 1.5 mm).

Heating of Samples

After preparation, samples were allowed to reach 25 and 55°C by placing them in a Hetofrig CB60VS (Heto Lab Equipment A/S, Birkerød, Denmark) water bath (-30 to $+110^\circ\text{C}$) with a constant product weight : water volume ratio of 1:20. Water and product temperatures were monitored by T-type thermocouples (NiCr/NiAl; -200 to $+1,000^\circ\text{C}$) using a hardware and software system developed with the LabWindows/CVI package (National Instruments Spain S.L., Madrid, Spain) for automation of thermal process control (Rico *et al.* 1995). Sample testing temperatures were 25 and 55°C, the latter temperature being the preferred temperature for consuming mashed potatoes (Alvarez *et al.* 2004; Canet *et al.* 2005).

Dynamic Rheology

A Bohlin (Bohlin Instruments Ltd, Gloucestershire, UK) CVR 50 controlled-stress rheometer was used to conduct the small-amplitude

oscillatory shear experiments on the mashed potatoes. The samples were subjected to oscillatory shear using five different measuring geometries: two smooth parallel plate geometries with different upper rotatable plate diameter (PP40, upper smooth plate diameter = 40 mm and PP20, upper smooth plate diameter = 20 mm, respectively), one smooth truncated cone and plate geometry (CP 4/40, cone diameter = 40 mm; cone angle = 4°), one FL25 four-bladed vane tool (diameter = 25.00 mm and height = 55.0 mm), which rotates inside a 27-mm-diameter cup, and one serrated parallel plate geometry (SPP40, upper serrated plate diameter = 40 mm with both upper and lower plates serrated to minimize slippage at the sample/plate interface). For the different test geometries used, the gap (sample thickness) was adjustable. Three gap thicknesses, namely 2, 1.5 and 1 mm, were used in this investigation. A solvent trap was used to prevent evaporation from the tested mashed potato sample by covering the smooth and serrated parallel plate geometries, the cone and plate geometry and the top of the cup cylinder. Samples were allowed to relax for 5 min before rheological measurements were made, such as equilibration time for recovery and development of sample structure after loading the same on the sensor system. Temperature control of the sample at 25 and 55°C was achieved with a water jacket system, stability $\pm 0.1^\circ\text{C}$ (Bohlin Instruments Ltd) coupled to a water bath (+20 to +100°C). Dynamic rheological tests were performed under the following conditions: (1) linear viscoelastic domain determined for each sample from stress sweeps at 1 rad/s and (2) three frequency sweeps over the range 0.1–100 rad/s at very low strains, mostly below 10^{-3} (Alvarez *et al.* 2004). A new sample was used each time for rheological measurements, which are therefore average values of four determinations. Bohlin software was used to calculate storage modulus (G'), loss modulus (G'') and the ratio of G'' to G' , represented by the resulting tangent of phase angle (δ). In addition, an attempt was made to represent the rheological characteristics of the mashed potatoes using a simple mathematical model (Alvarez *et al.* 2004; Ahmed and Ramaswamy 2006a,b). A power-law type relationship was verified for the dynamic rheological data of mashed potatoes. Linear regressions of $\ln(G')$ and $\ln(G'')$ versus $\ln(\omega)$ were carried out in each experimental condition and the magnitudes of the slope and intercepts were computed from the following equations:

$$G' = K'(\omega)^{n'} \quad (1)$$

$$G'' = K''(\omega)^{n''} \quad (2)$$

where n' , $\ln(K')$, n'' and $\ln(K'')$ are regression coefficients relating G and ω . All the rheological measurements in each experimental combination were carried

out in duplicate. For each replicate, the preparation of mashed potatoes as described above was repeated twice.

Models Used for Different Test Geometries

The shear rate/shear stress data obtained using various test geometries are based on models built in the control software described as follows. A more detailed discussion of models used to describe flow measurements using various test geometries is available elsewhere (Barnes *et al.* 1989; Ferguson and Kembloski 1991).

For parallel plates:

$$\text{shear rate} = C_1 \cdot \omega \quad (3)$$

$$\text{shear stress} = C_2 \cdot T \quad (4)$$

where $C_1 = R/D$ and $C_2 = 2/(\pi R^3)$; R = radius of movable parallel plate; D = gap between fixed and movable plate; T = torque measured by the rheometer; ω = angular velocity. These formulas are valid for both smooth and serrated plates.

For cone and plate: Eqns (3) and (4) are valid for cone and plate, except that parameters are defined differently, as follows: $C_1 = 1/\beta$ and $C_2 = 3/2\pi R^3$, where R is the radius of movable plate and β is the cone angle.

For vane tool: Eqns (3) and (4) are also valid for the vane tool, but some parameters are defined differently, as follows: $C_1 = R_2^2 + R_1^2 / (R_2^2 - R_1^2)$ and $C_2 = R_1^2 + R_2^2 / (4\pi H R_1^2 R_2^2)$, where H is the full height of the vane submerged into the mashed, R_1 is the radius of the vane tool and R_2 is the radius of the outer fixed cup.

Statistical Analysis

Different statistical analyses for determining the variation of dynamic oscillatory rheological properties with temperature, test geometry, gap and surface friction were carried out by using STATGRAPHICS (version 5.0, STSC Inc., Rockville, MD). Rheological parameters were subjected to the following statistical analyses: one multifactor analysis of variance (three-way ANOVA), the factors considered being sample temperature, test geometry and gap; two multifactor analyses of variance (two-way ANOVA), the factors considered being test geometry and gap at each sample temperature used; and one multifactor analysis of variance (two-way ANOVA), the factors considered being gap and surface friction for data corresponding to smooth and serrated parallel plates. At each sample temperature, eight multifactor analyses

of variance (one-way ANOVA) were conducted to study the gap effect separately in each test geometry, and the test geometry and surface friction effects independently of the gap used. Where there were significant differences, individual combinations were compared using least significant difference multiple range tests (99%).

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the results of three-way ANOVA for dynamic rheological properties and rheological characteristics with test geometry, gap and sample temperature as the main effects. For the confidence level of 99% ($P \leq 0.01$), significant differences were found between means due to test geometry and sample temperature for all the dynamic properties and rheological characteristics derived, whereas no significant differences were found between means due to gap (sample thickness) for phase angle (δ) and slopes of storage and loss moduli (n' and n'' , respectively). Test geometry/sample temperature interaction (AC) had a significant effect on all viscoelastic properties and rheological characteristics; whereas test geometry/gap interaction (AB) had a nonsignificant effect on δ and n'' . Gap/sample temperature interaction (BC) had a significant effect on G' and $\ln(K')$, and triple interaction between factors (ABC) had a significant effect on G' , G'' and $\ln(K')$. However, the effect of interactions was very limited with respect to the main effects, as indicated by the considerably lower F -ratio values. Table 2 shows the results of two-way ANOVA of average rheological parameter values at 25 and 55C. At both sample temperatures, there were significant differences between the means of all the parameters due to the different test geometries used. At 25C, sample thickness had a nonsignificant effect on G'' , δ , n' and n'' , whereas at 55C the gap had a significant effect on both G' and G'' . At 25C, double interaction had a significant effect on G' , $\ln(K')$ and $\ln(K'')$, whereas at 55C it had a significant effect on all the rheological characteristics and on G' and G'' . Comparison of the results for both sample temperatures (F -ratio values) suggests that heating sample up to 55C reduces the effect of the test geometry on the viscoelastic and rheological characteristics of the mashed potatoes and increases the effect of the gap, especially on both elastic and viscous properties (G' and G''). In other words, the influence of the gap was more pronounced at 55C, whereas the influence of the test geometry was more significant at 25C. Mashed potatoes demonstrated a high susceptibility to temperature-related structural changes, as found previously (Alvarez *et al.* 2005; Canet *et al.* 2005).

Figure 1 shows separately the mechanical spectra of G' and G'' for the mashed potatoes at 25 and 55C obtained using the five measuring geometries and corresponding to the lowest gap (1 mm). Figure 2 shows significance

TABLE 1.
MULTIFACTOR ANALYSIS OF VARIANCE (THREE-WAY ANOVA) FOR THE
VISCOELASTIC PROPERTIES AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF
MASHED POTATOES

Source of variation	Rheological properties/characteristics	<i>F</i> -ratio	Significance level
Main effects			
A: Test geometry	G'	1,439.801	0.0000
	G''	199.107	0.0004
	δ	57.506	0.0000
	n'	146.177	0.0000
	$\ln(K')$	1,917.020	0.0000
	n''	51.860	0.0000
B: Gap	$\ln(K'')$	673.352	0.0000
	G'	100.194	0.0000
	G''	8.617	0.0004
	δ	1.963	0.1464*
	n'	2.029	0.1404*
	$\ln(K')$	69.037	0.0000
C: Sample temperature	n''	1.106	0.3376*
	$\ln(K'')$	20.500	0.0000
	G'	1,346.005	0.0000
	G''	340.575	0.0000
	δ	66.473	0.0000
	n'	111.117	0.0000
Interactions	$\ln(K')$	1,175.208	0.0000
	n''	641.448	0.0000
	$\ln(K'')$	963.485	0.0000
	G'	19.933	0.0000
	G''	3.185	0.0032
	δ	0.736	0.6594*
AB	n'	4.448	0.0003
	$\ln(K')$	34.173	0.0000
	n''	1.010	0.4380*
	$\ln(K'')$	11.719	0.0000
	G'	113.137	0.0000
	G''	20.249	0.0000
AC	δ	4.611	0.0020
	n'	6.926	0.0001
	$\ln(K')$	9.184	0.0000
	n''	24.093	0.0000
	$\ln(K'')$	9.453	0.0000

TABLE 1. *CONTINUED*

Source of variation	Rheological properties/characteristics	F-ratio	Significance. level
BC	G'	29.610	0.0000
	G''	3.461	0.0356*
	δ	3.336	0.0400*
	n'	1.996	0.1449*
	$\ln(K')$	11.556	0.0001
	n''	0.533	0.5896*
	$\ln(K'')$	2.055	0.1370*
ABC	G'	14.577	0.0000
	G''	4.109	0.0003
	δ	2.130	0.0407*
	n'	1.643	0.1317*
	$\ln(K')$	4.023	0.0007
	n''	0.385	0.9247*
	$\ln(K'')$	3.400	0.0028

* There are nonsignificant differences between means $P \leq 0.01$; factors and levels: test geometry (PP40, PP20, CP 4/40, FL25 and SPP40); gap (2, 1.5 and 1 mm); temperature (25 and 55C); ($n = 240$ for the viscoelastic properties and $n = 180$ for the rheological characteristics).

levels and multiple range tests for the factor test geometry at each temperature used. Both sample temperature and test geometry effects can be appreciated from Figs. 1 and 2. The magnitudes of G' and G'' of mashed potatoes with 1-mm gap were found to vary between 5,503–20,890 Pa and 560.7–3,663 Pa, respectively, at 25 and 55C. Under all the test geometries used, both $G' - \omega$ and $G'' - \omega$ curves showed similar patterns with temperature (Fig. 1a,b). Both G' and G'' were higher at 55 than at 25C. A previous study showed that in fresh natural potato puree, storage modulus values clearly decreased up to 45C then increased at 55 and 65C (Alvarez *et al.* 2004). Gelatinization of potato starch grains occurs in a temperature range of 50–60C according to the variety (Suzuki *et al.* 1992). Potato purees are starchy foods, and it has been stated that the rheological properties of starch dispersions are based on the mass fraction of starch granules (Rao 1999). That values are highest at 55C could be related to the onset of gelatinization of the potato starch grains present in the mashed potatoes. When a potato starch suspension is heated, the gelatinization transition is known to occur at a particular temperature (Bogracheva *et al.* 2006). The gelatinization process would induce high viscosity and strong gel formation (Ahmed and Ramaswamy 2006b), as our results indicate.

G' values were much higher than G'' at the range of ω employed. Under all the test geometries used, mashed potatoes behaved like a weak gel. Such behavior has been reported elsewhere in samples of fresh and frozen mashed

TABLE 2.
MULTIFACTOR ANALYSES OF VARIANCE (TWO-WAY ANOVA) FOR THE VISCOELASTIC
PROPERTIES AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MASHED POTATOES
AT 25 AND 55C

Sample temperature		25C		55C	
Source of variation	Rheological properties/characteristics	F-ratio	Significance level	F-ratio	Significance level
Main effects					
A: Test geometry	G'	837.313	0.0000	756.927	0.0000
	G''	147.357	0.0000	102.460	0.0000
	δ	104.620	0.0000	11.616	0.0000
	n'	110.989	0.0000	59.011	0.0000
	$\ln(K')$	1,454.016	0.0000	751.078	0.0000
	n''	38.898	0.0000	26.693	0.0000
	$\ln(K'')$	530.549	0.0000	255.948	0.0000
	G'	28.851	0.0000	76.481	0.0000
	G''	1.7971	0.1774*	6.851	0.0025
	δ	0.920	0.4061*	3.106	0.0545*
B: Gap	n'	0.876	0.4270*	2.591	0.0916*
	$\ln(K')$	37.155	0.0000	41.653	0.0000
	n''	0.566	0.5735*	3.918	0.0308*
	$\ln(K'')$	21.476	0.0000	6.670	0.0040
Interaction					
AB	G'	13.867	0.0000	18.343	0.0000
	G''	2.016	0.0660*	3.960	0.0013
	δ	1.581	0.1574*	1.394	0.2252*
	n'	0.805	0.6032*	4.187	0.0019
	$\ln(K')$	26104	0.0000	16.072	0.0000
	n''	0.491	0.8528*	3.229	0.0091
	$\ln(K'')$	8.980	0.0000	6.918	0.0000

* There are nonsignificant differences between means $P \leq 0.01$; factors and levels: test geometry (PP40, PP20, CP 4/40, FL25 and SPP40); gap (2, 1.5 and 1 mm); (at each temperature, $n = 120$ for the viscoelastic properties and $n = 90$ for the rheological characteristics).

potatoes made from potato tubers or reconstituted from potato flakes and other frozen vegetable purees (Alvarez and Canet 1999, 2001a,b; Alvarez *et al.* 2004), and likewise in tomato, corn-starch paste, sweet-potato puree and vegetable puree-based baby foods (Rao and Cooley 1992; Hirashima *et al.* 2004; Ahmed and Ramaswamy 2006a,b). However, significant differences were found between the viscoelastic properties obtained under the different measuring geometries. At 25C, with the smooth parallel plate geometry (PP40) mashed potatoes exhibited significantly greater elasticity and a higher magnitude of G' than with the small smooth parallel plate (PP20) or the serrated geometries (SPP40) (in that order). However, with the cone and plate (CP 4/40) and the vane tool (FL25) geometries, mashed potatoes exhibited lower

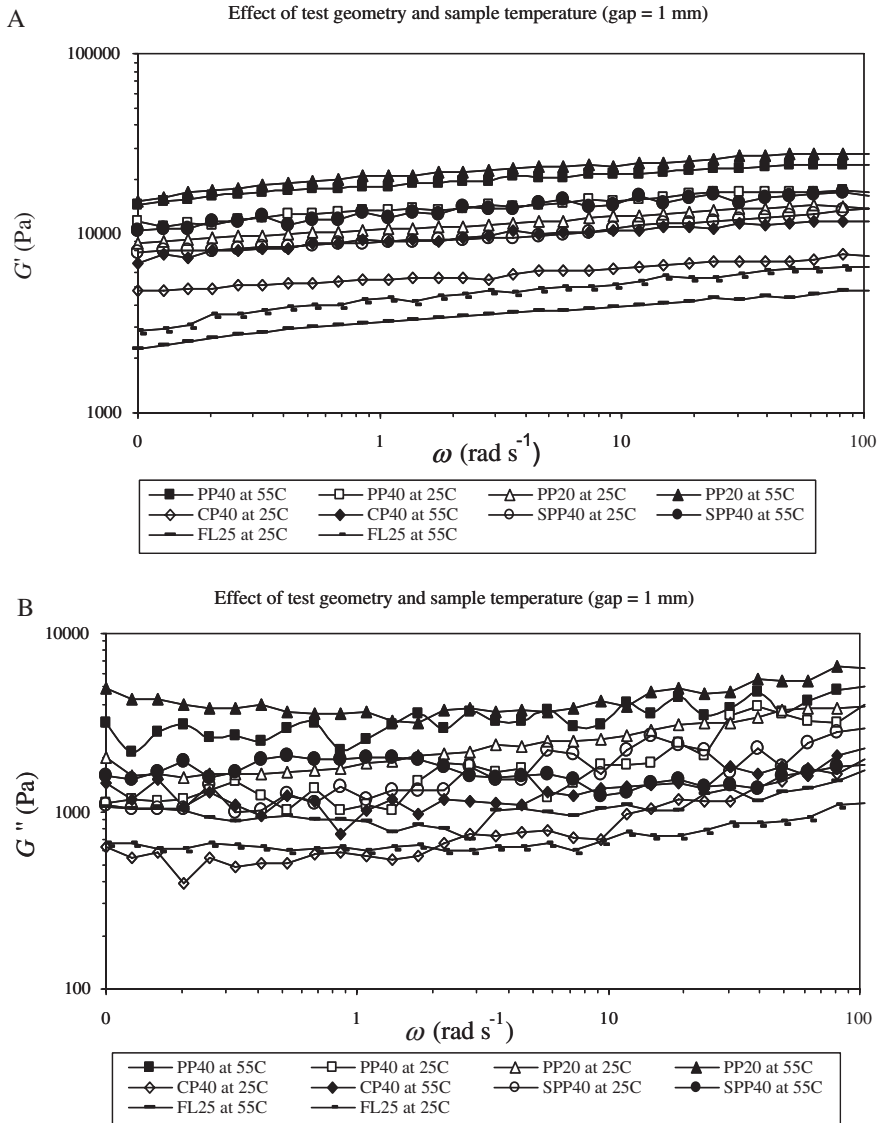


FIG. 1. EFFECT OF TEST GEOMETRY AND SAMPLE TEMPERATURE ON MECHANICAL SPECTRA OF ELASTIC AND VISCOUS PROPERTIES OF MASHED POTATOES
(A) G' , storage modulus. (B) G'' , loss modulus.

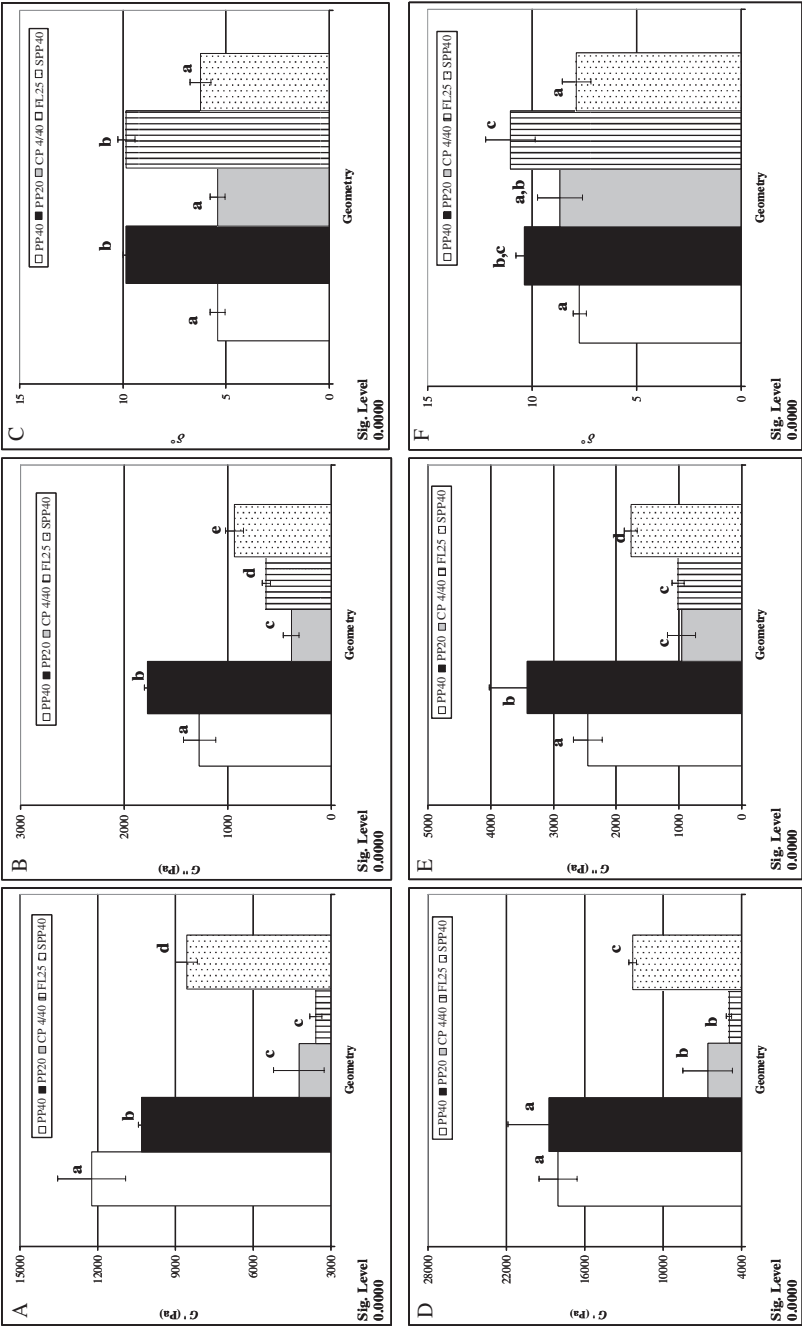


FIG. 2. SIGNIFICANCE LEVEL AND MULTIPLE RANGE TESTS FOR TEST GEOMETRY EFFECT ON DYNAMIC RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MASHED POTATOES

(A) Storage modulus at 25°C. (B) Loss modulus at 25°C. (C) Phase angle at 25°C. (D) Storage modulus at 55°C. (E) Loss modulus at 55°C. (F) Phase angle at 55°C.

G' , storage modulus; G'' , loss modulus; δ , phase angle.

Different letters indicate significant differences at $P < 0.01$. Error bars represent the standard deviation of the mean.

elasticity with no significant differences between samples (Figs. 1a and 2a). At 55C, the elasticity of mashed potatoes was greatest (Figs. 1a and 2d) with both PP20 and PP40 geometries (in that order) and smallest with the CP 4/40 and the FL25 geometries. Under each test geometry, the average values of G' corresponding to 1 rad/s at 55C (Fig. 2a,d) were higher than those corresponding to their counterparts at 25C. At both sample temperatures, the mashed potatoes were more viscous with the PP20 geometry (Fig. 2b,e) and presented a significantly higher magnitude of G'' than with the PP40 or SPP40 geometries (in that order), while values were lowest with CP 4/40 and FL25, with no significant differences between the two (Fig. 1b and 2b,e). As in the case of G' , under each test geometry the average values of G'' at 55C were higher than at 25C. The phase angle (δ) gives a relative measure of the energy lost versus energy stored in the cyclic deformation (Alvarez and Canet 2001a; Ahmed and Ramaswamy 2006a,b). A δ of 90° indicates that the material is fully viscous, while an elastic material is characterized by a δ value approaching 0°. δ values were slightly lower at 25 than at 55C (Fig. 2c,f), indicating greater viscosity as a consequence of heating of the product.

Certainly, the results obtained above were unexpected, as the SPP40 and FL25 geometries with higher friction capabilities should measure higher results of viscoelastic properties compared with those of the smooth geometries, as found previously for different polymers, suspensions, liquid crystals, cement pastes or emulsions (Pal 2000; Nehdi and Rahman 2004). Therefore, this result highlights the possible influence of other factors on the measured oscillatory rheological properties of the mashed potatoes, such as the measurement accuracy of the rheometer at different very small strains, the homogeneity of the temperature for the different samples, the existence of a complex dependency on the possibly complex stress condition that is imposed on the material upon loading or even the samples being prone to drying mainly at 55C. The influence of all these factors on the results obtained should be rigorously analyzed. It is known that the geometries used all lead to different stress levels, and therefore the measurement accuracy of the rheometer at these low strains can be different over the entire range of stress levels used. In fact, with the PP20, CP 4/40 and FL25 geometries, the frequency sweeps were obtained at low strains of the order of 10^{-3} , whereas with the PP40 or SPP40 geometry, very small strains, mostly below 10^{-4} were required, and therefore it is probable that the accuracy of measurement with the latter geometries was lower than with the former.

Figures 3 and 4 illustrate the $\ln(\omega)$ dependence of $\ln(G')$ and $\ln(G'')$ of mashed potatoes under the five test geometries used, for the highest gap (2 mm) at 25 and 55C, respectively. Other significant differences between them can be deduced from mechanical spectra of G' and G'' obtained under each measuring geometry at both sample temperatures. As cited earlier, G''

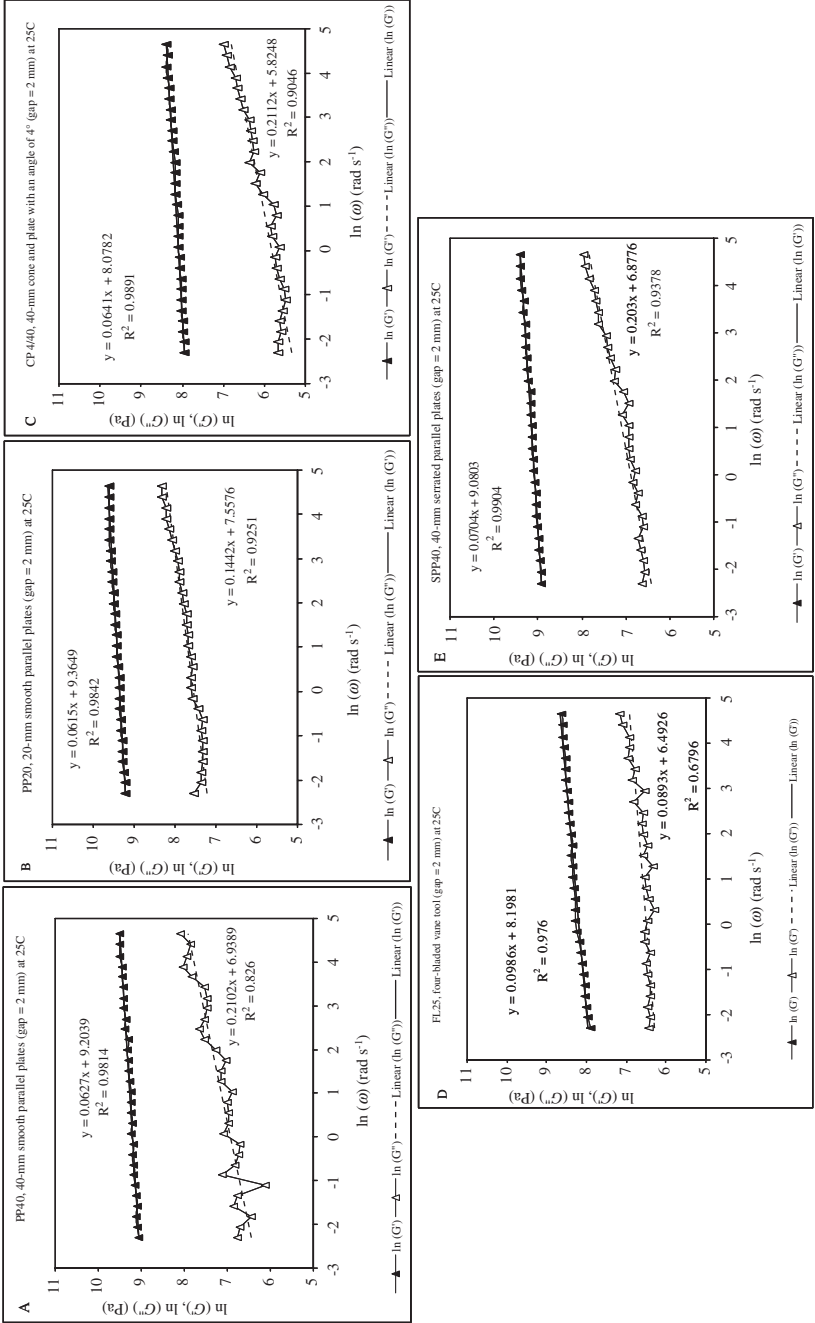


FIG. 3. DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIOR MEASURED BY DIFFERENT TEST GEOMETRIES FOR MASHED POTATOES AT 25°C (A) PP40, 40-mm smooth parallel plates. (B) PP20, 20-mm smooth parallel plates. (C) CP 440, 40-mm cone and plate with angle of 4°. (D) FL25, four-bladed vane tool. (E) SPP40, 40-mm serrated parallel plates.

G' , storage modulus; G'' , loss modulus; ω , frequency.

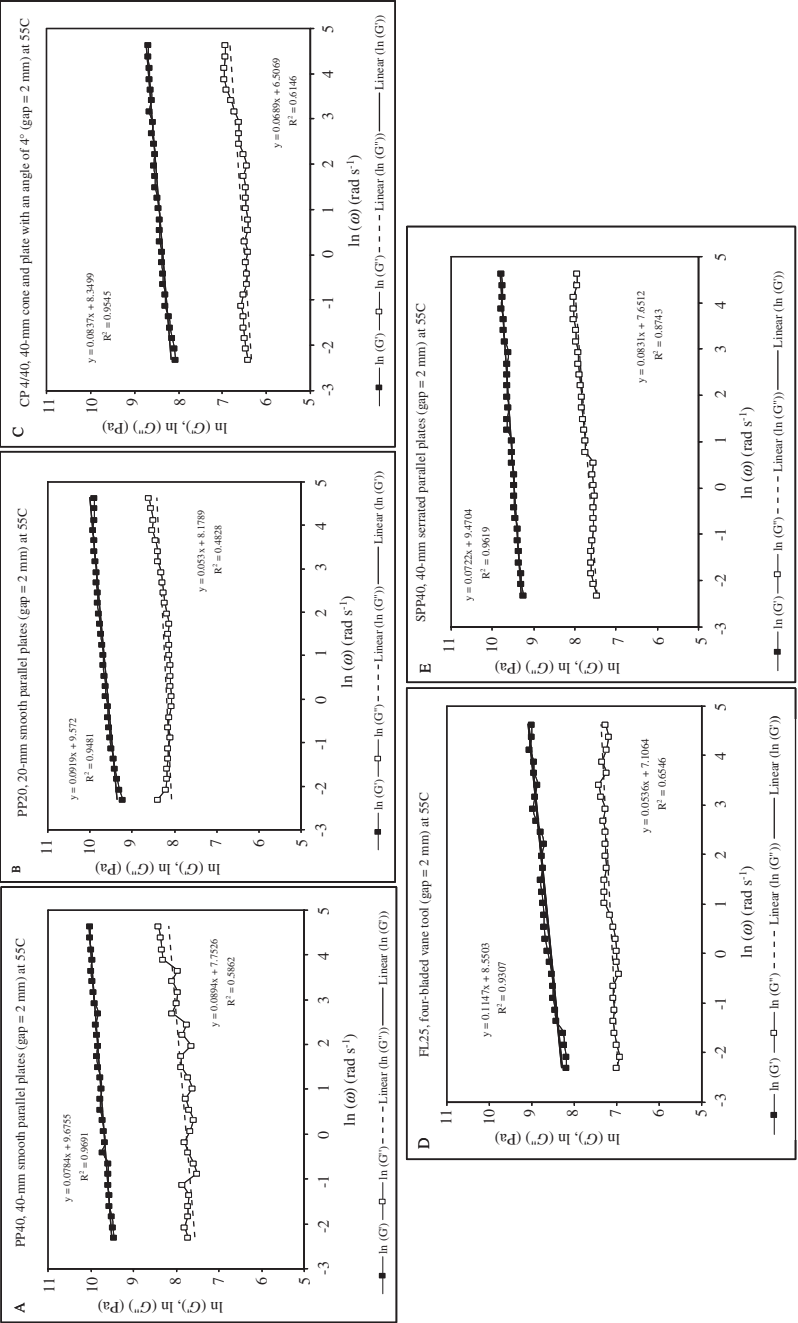


FIG. 4. DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIOR MEASURED BY DIFFERENT TEST GEOMETRIES FOR MASHED POTATOES AT 55°C (A) PP40, 40-mm smooth parallel plates. (B) PP20, 20-mm smooth parallel plates. (C) CP 4/40, 40-mm cone and plate with angle of 4°. (D) FL25, four-bladed vane tool. (E) SPP40, 40-mm serrated parallel plates.

G' , storage modulus; G'' , loss modulus; ω , frequency.

TABLE 3.
EFFECT OF TEST GEOMETRY ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MASHED
POTATOES AT 25 AND 55C

Test geometry	Sample temperature: 25C				Sample temperature: 55C			
	G'		G''		G'		G''	
	n'	$\ln(K')$	n''	$\ln(K'')$	n'	$\ln(K')$	n''	$\ln(K'')$
PP40	0.064a	9.357a	0.190a	7.133a	0.077a	9.773a	0.074a	7.880a
PP20	0.069a,b	9.238a	0.137b	7.574b	0.087b	9.775a	0.049b	8.202b
CP 4/40	0.065a,b	8.317b	0.193a	6.108c	0.079a,b	8.728b	0.070a	6.853c
FL25	0.099c	8.122c	0.080c	6.476d	0.111c	8.441c	0.055b	6.924c
SPP40	0.070b	9.053d	0.193a	6.903e	0.071a	9.421d	0.074a	7.410d
Significance level	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

a,b,c,d,e Different letters in the same column indicate significant differences at $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to 18 frequency sweeps at 1 rad/s.

G' , storage modulus; G'' , loss modulus; n' , $\ln(K')$, n'' and $\ln(K'')$, regression coefficients relating G and ω .

falls below G' under all measuring geometries, but differences between elastic and viscous properties are significantly larger in the case of the 40-mm smooth and serrated parallel plates (Fig. 3a,e) and the 40-mm cone and plate geometries (Fig. 3c), especially at the lowest sample temperature (Fig. 3). At 25C, the ratio of G' to G'' at 1 rad/s was approximately 10 for the three geometries mentioned (Fig. 3a,c,e) and 5 for the 20-mm smooth parallel plates and vane tool geometries (Fig. 3b,d). At 55C, ratios were approximately 7 for the PP40, CP 4/40 and SPP40 geometries (Fig. 4a,c,e), and only 5 for the PP20 and FL25 geometries (Fig. 4b,d). The results show that with the 20-mm smooth parallel plates and vane tool geometries, the product behaves like a weaker gel structure. At 25 and 55C, PP40 geometry shows some oscillation in G'' data, which could indicate a significant effect of slippage on viscosity when the largest smooth parallel plate geometry is used (Fig. 3a).

Table 3 shows the effect of test geometry on the slopes (n' and n'') and \ln of intercepts $\ln(K')$ and $\ln(K'')$ of $\ln(\omega)$ versus $\ln(G')$ and $\ln(G'')$ regressions for both sample temperatures. Correlation coefficients of regressions are not included, but they were higher for $\ln(G')$ than for $\ln(G'')$, mainly at 55C (Fig. 4). At 55C, the behavior of G'' was less linear than G' . From a structural standpoint, it is known that for true gels, $\ln(\omega)$ versus $\ln(G')$ or $\ln(G'')$ plots have zero slopes (Ross-Murphy 1984), while for weak gels and highly concentrated solutions, such plots have positive slopes and G' is higher than G'' over large ranges of ω . Table 3 shows that the magnitudes of the resulting straight lines were small, and at 25C n'' values were higher than n' values,

showing that G'' was more frequency-dependent than G' (Fig. 3). At both temperatures, test geometry had a significant effect on all the rheological characteristics of the mashed potatoes. At 25 and 55C, n' was significantly higher with the vane tool geometry, presenting a fluid-like behavior. At 25C, n'' was significantly lower with the vane tool. At 55C, n'' was significantly lower with the 20-mm parallel plate but did not differ significantly from the vane tool geometry. At 25 and 55C, the PP40, CP 4/40 and SPP40 geometries presented a solid-like behavior (storage modulus is more independent of frequency). Note that n' values were lower at 25C, indicating that the frequency dependence of G' was greater at 55 than at 25C, while the lower values of the slopes of $\ln(\omega)$ versus $\ln(G'')$ at 55C indicate that the frequency dependence of G'' was greater at 25C. At both sample temperatures, mashed potatoes had higher magnitudes of $\ln(K')$ than of $\ln(K'')$ under all the geometries used (Table 3), and in turn the vane tool geometry presented the lowest magnitudes of $\ln(K')$. Although the manufacturers of the rheometer assure that the design of the water jacket ensures optimum fluid circulation to eliminate temperature gradients, it is possible that the temperature was not equally homogeneous for the different samples. The use of the vane tool geometry required higher sample quantity, and it is possible that small deviations in temperature had affected the results, giving significantly lower viscoelastic properties. On the other hand, in this study, we allowed a 5-min waiting time on the mashed potatoes upon loading under the different geometries used. Although previous tests have shown that this waiting time could be enough for the recovery of the structure upon loading with the PP40, PP20 CP 4/40 and SPP40 geometries, Alvarez and Canet (1999) found that when a helical ribbon geometry is used, complete reconstitution of the fresh mashed potatoes at 25C required about 1000 s. Certainly, inadequate development of the mashed structure upon loading with the FL25 geometry can also justify that G' and G'' values were lowest with the vane tool.

To investigate the effect of the sample thickness (gap) of the mashed potato on measured rheological properties, all the geometries were used with gaps of 2, 1.5 and 1 mm. The rheometer manufacturer recommends that the gap be at least 10 times larger than the maximum grain size in the particulate suspension (Rahman and Nehdi 2003). Using laser diffraction (Mastersizer 2000, Malvern Instrument Ltd, Worcestershire, UK), the maximum particle size of mashed potatoes is in the 500 to 550 μm range. For this reason, lower gap values were avoided so as not to damage the rheometer bearings. Figure 5 illustrates the variation of viscoelastic properties versus the gap of each measuring geometry used. At 25C, G' increased with the PP40, CP 4/40 and SPP40 geometries as the gap decreased from 2 to 1 mm, while G'' increased only with the cone plate geometry. At 55C, G' increased with the PP40, PP20 and CP 4/40 geometries as the gap decreased from 2 to 1 mm, and G'' increased with

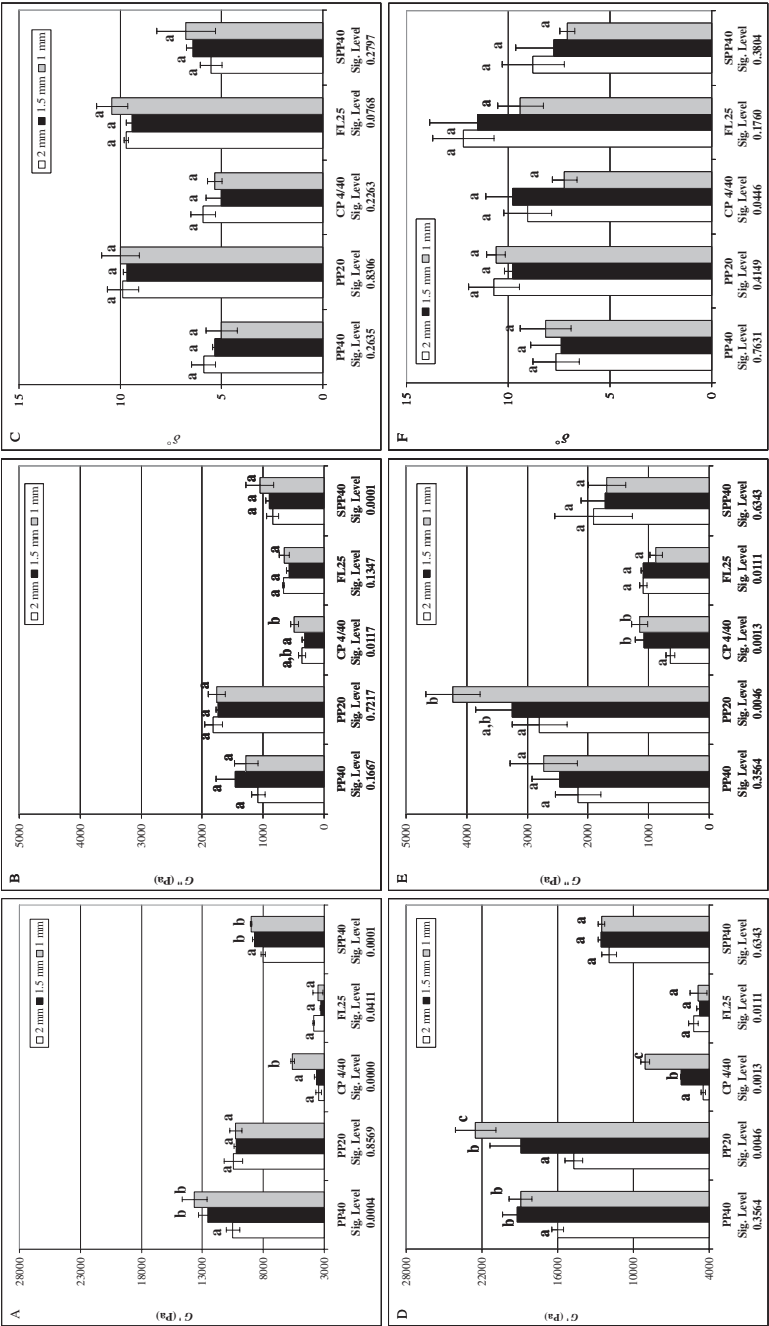


FIG. 5. EFFECT OF VARIATION OF GAP UNDER DIFFERENT TEST GEOMETRIES ON DYNAMIC RHEOLOGY OF MASHED POTATOES AT 25 AND 55°C (A) Storage modulus at 25°C. (B) Loss modulus at 25°C. (C) Phase angle at 25°C. (D) Storage modulus at 55°C. (E) Loss modulus at 55°C. (F) Phase angle at 55°C. Different letters indicate significant differences at $P < 0.01$. Error bars represent the standard deviation of the mean.

TABLE 4.
EFFECT OF VARIATION OF GAP ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MASHED
POTATOES AT 25 AND 55C

Test geometry	Gap (mm)	Sample temperature: 25C				Sample temperature: 55C			
		G'		G''		G'		G''	
		N'	$\ln(K')$	n''	$\ln(K'')$	n'	$\ln(K')$	n''	$\ln(K'')$
PP40	2	0.065a	9.220a	0.192a	7.001a	0.084a	9.672a	0.079a	7.842a
	1.5	0.062a	9.384b	0.180a	7.184a	0.073a	9.819b	0.066a	7.841a
	1	0.064a	9.467b	0.197a	7.214a	0.074a	9.827b	0.078a	7.956a
	Significance level	0.6032	0.0006	0.9021	0.0565	0.0179	0.0024	0.1762	0.0251
PP20	2	0.067a	9.241a	0.133a	7.566a	0.084a	9.572a	0.050a	8.072a
	1.5	0.068a	9.225a	0.138a	7.580a	0.083a	9.826b	0.050a	8.182a
	1	0.072a	9.247a	0.140a	7.575a	0.094a	9.928b	0.048a	8.353a
	Significance level	0.4660	0.9307	0.6134	0.7145	0.2938	0.0002	0.8029	0.0903
CP 4/40	2	0.065a	8.146a	0.207a	5.893a	0.079a,b	8.410a	0.076a	6.500a
	1.5	0.065a	8.195a	0.187a	5.997a	0.088b	8.711b	0.062a	6.943b
	1	0.065a	8.609b	0.186a	6.437b	0.071a	9.062c	0.074a	7.117c
	Significance level	0.9972	0.0000	0.2477	0.0003	0.0110	0.0000	0.0927	0.0000
FL25	2	0.095a	8.227a	0.084a	6.531a	0.104a	8.542a	0.048a	6.998a
	1.5	0.103a	8.076b	0.085a	6.420b	0.119a	8.403a	0.056a	6.957a
	1	0.099a	8.064b	0.072a	6.479a,b	0.109a	8.378a	0.062a	6.817a
	Significance level	0.2173	0.0014	0.0967	0.0061	0.0723	0.1787	0.1027	0.2437
SPP40	2	0.068a	8.995a	0.200a	6.899a	0.072a	9.354a	0.085a	7.448a
	1.5	0.071a	9.063b	0.201a	6.842a	0.072a	9.440a	0.071a	7.452a
	1	0.069a	9.100b	0.176a	6.998a	0.068a	9.470a	0.066a	7.330a
	Significance level	0.8221	0.0003	0.2022	0.2625	0.3372	0.2684	0.0394	0.6053

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to six frequency sweeps at 1 rad/s.

G' , storage modulus; G'' , loss modulus; n' , $\ln(K')$, n'' and $\ln(K'')$, regression coefficients relating G and ω .

the smallest parallel plate and the cone plate geometries. At 25C, with none of the geometries used were there any significant differences between means due to gap for the slopes of both moduli (n' and n'' , Table 4), whereas at 55C, the slope of storage modulus decreased with the CP 4/40 geometry as the gap decreased. The gap influenced the values of $\ln(K')$ more significantly than $\ln(K'')$, increasing as the gap decreased. The effect of variation of the gap was most significant with the cone plate geometry.

At both temperatures, the results of the smooth and serrated parallel plate geometries (PP40 and SPP40, respectively) were compared to investigate the

effect of the surface friction of the test geometry on measured rheological properties of the mashed potatoes (Fig. 6 and 7, Table 5). Fig. 6a,b,c and Fig. 7a,b,c show the variation of viscoelastic properties versus the gap between the parallel plates (smooth and serrated) at each temperature, while Fig. 6d,e,f and Fig. 7d,e,f show the variation of the same versus the shearing wall friction. Of the viscoelastic properties of the product, surface friction was the one that most significantly affected the elastic modulus (Fig. 6a,d and Fig. 7a,d). The effect of the variation of the gap between parallel plates on storage modulus depended on the shearing wall friction. At both temperatures, sample thickness had a nonsignificant effect on G' , G'' and δ values with the serrated geometry. At both temperatures, the values of G' and G'' (Fig. 6d,e and Fig. 7d,e) were significantly lower with the serrated than with the smooth geometry despite the former's higher friction capability. As has been found in this study, Pal (2000) found that with different emulsions the storage modulus as measured by the serrated plate geometry was likewise generally much higher than as measured by the smooth cone and plate geometries, although the author did not compare results from smooth and serrated parallel plates. At 25C, surface friction and gap did not affect the slopes of storage or loss moduli (Table 5), while at both temperatures $\ln(K')$ and $\ln(K'')$ values were lower with the serrated parallel plate geometry, confirming the finding that the samples tested without surface friction exhibited greater elastic and viscous properties than those tested with friction between shearing surfaces. It is known that with smooth parallel plates and the wider the gap, the more chance there is of forming a temperature gradient across the sample, which could give deviations of the real measurements. In addition, although a solvent trap was fitted to the measuring systems, the samples may be prone to drying mainly at 55C. This will happen more notably for the smooth geometry with higher sample quantity exposed to the atmosphere, which could also justify that the samples tested without surface friction exhibited higher G' and G'' values.

CONCLUSIONS

Sample temperature, flow path, sample thickness and shearing wall friction significantly affected the viscoelastic properties of mashed potatoes, which presented viscoelastic behavior with G' consistently exceeding G'' over the entire ω range. The influence of the gap was more pronounced at 55C, whereas the influence of the test geometry was more significant at 25C. The product was highly susceptible to temperature-related structural changes, with both G' and G'' much higher at 55 than at 25C as the gelatinization process induced high viscosity and strong gel formation. Mashed potatoes exhibited greater G' with smooth and serrated parallel plate geometries (in that order),

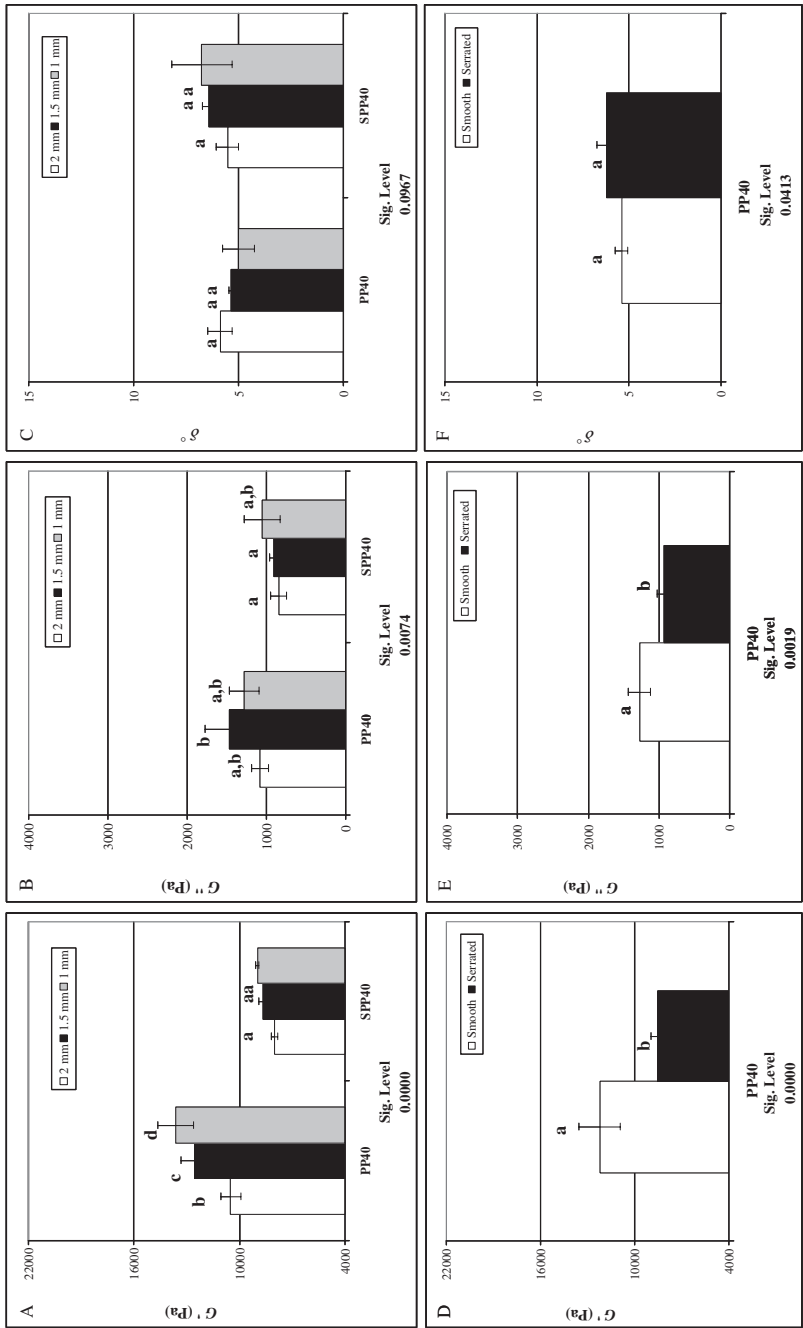


FIG. 6. EFFECT OF SURFACE FRICTION OF TEST GEOMETRY ON DYNAMIC RHEOLOGY OF MASHED POTATOES AT 25°C (A, D) Storage modulus; (B, E) Loss modulus; (C, F) Phase angle. Different letters indicate significant differences at $P < 0.01$. Error bars represent the standard deviation of the mean.

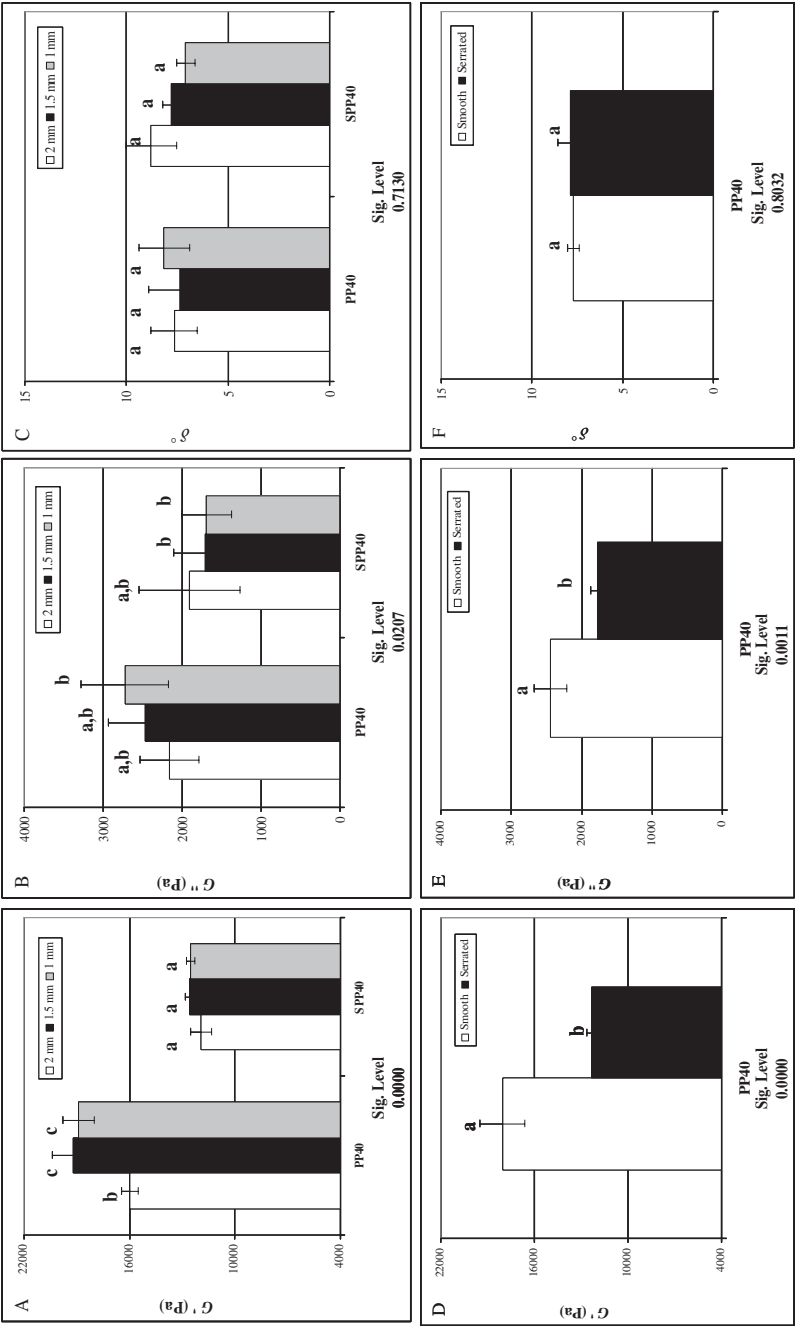


FIG. 7. EFFECT OF SURFACE FRICTION OF TEST GEOMETRY ON DYNAMIC RHEOLOGY OF MASHED POTATOES AT 55°C
(A, D) Storage modulus; (B, E) Loss modulus; (C, F) Phase angle.
 G' , storage modulus; G'' , loss modulus; δ , phase angle; Different letters indicate significant differences at $P < 0.01$. Error bars represent the standard deviation of the mean.

TABLE 5.
EFFECT OF SURFACE FRICTION OF TEST GEOMETRY ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MASHED POTATOES AT 25 AND 55C

Test geometry	Gap (mm)	Sample temperature: 25C				Sample temperature: 55C			
		G'		G''		G'		G''	
		n'	$\ln (K')$	n''	$\ln (K'')$	n'	$\ln (K')$	n''	$\ln (K')$
PP40	2	0.065a	9.220a	0.192a	7.001a,b	0.084a	9.672a	0.079a,b	7.842a
	1.5	0.062a	9.384b	0.180a	7.184a	0.073b	9.819a	0.066a	7.841a
	1	0.064a	9.467c	0.197a	7.214a	0.074b	9.827a	0.078a,b	7.956a
SPP40	2	0.068a	9.063d,e	0.200a	6.899b	0.072b	9.354b	0.085b	7.448b
	1.5	0.071a	9.384e	0.201a	6.842b	0.072b	9.440b	0.071a,b	7.452b
	1	0.069a	9.100d	0.176a	6.998a,b	0.068b	9.470b	0.066a,b	7.330b
Significance level		0.2278	0.0000	0.9212	0.0028	0.0047	0.0000	0.0530	0.0001
PP40	—	0.064a	9.357a	0.190a	7.133a	0.077a	9.773a	0.074a	7.880a
SPP40	—	0.070a	9.053b	0.193a	6.903b	0.071a	9.421b	0.074a	7.410b
Significance level		0.0107	0.0000	0.8492	0.0011	0.0175	0.0000	0.9799	0.0000

^{a,b,c,d,e} Different letters in the same column indicate significant differences $P \leq 0.01$. Data are the average values from regressions corresponding to six and eighteen frequency sweeps at 1 rad/s.
 G' , storage modulus; G'' , loss modulus; n' , $\ln (K')$, n'' and $\ln (K'')$, regression coefficients relating G and ω .

whereas with cone and plate and vane tool geometries, G' was lower. This result suggests that the influence of factors such as the measurement accuracy of the rheometer at different very small strains, the homogeneity of the temperature for the different samples and the existence of a complex dependency on the possibly complex stress condition that is imposed on the material upon loading should be taken into account. A power-law type model was used to fit the G' and G'' versus ω data. Results showed that with 20-mm smooth parallel plate and vane tool geometries, mashed potatoes behaved like a weak gel structure. The frequency dependence of G' was greater at 55C, while the frequency dependence of G'' was greater at 25C. The effect of the variation of the gap on oscillatory parameters depended on the test geometry and on the shearing wall friction. The effect of gap on the viscoelastic properties was most significant with the cone and plate geometry and nonsignificant with the serrated geometry. At both temperatures, G' and G'' were lower with the serrated than with the smooth geometry despite the former's higher friction capability. The findings suggest how results of rheological tests on semi-solid foods should be critically analyzed and interpreted critically. To minimize the influence of the gap on viscoelastic properties of mashed potatoes, it is recommended that the 40-mm serrated parallel plate geometry be used with a sample temperature of 55C, because that is the preferred temperature for consumption. These conditions can pronounce other important parameters such as composition or processing effects which are masked by variations in conditions.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Ministerio de Educación y Ciencia for financial support (AGL2004-01780). Author Cristina Fernández wishes to thank the CAM for the fellowship given during the writing of her doctoral thesis.

REFERENCES

- AHMED, J. and RAMASWAMY, H.S. 2006a. Viscoelastic properties of sweet potato puree infant food. *J. Food Eng.* 74, 376–382.
- AHMED, J. and RAMASWAMY, H.S. 2006b. Viscoelastic and thermal characterization of vegetable puree-based baby foods. *J. Food Proc. Eng.* 29, 219–233.
- ALVAREZ, M.D. and CANET, W. 1999. Rheological properties of mashed potatoes made from dehydrated flakes: Effect of ingredients and freezing. *Eur. Food Res. Technol.* 209, 335–342.

- ALVAREZ, M.D. and CANET, W. 2001a. Influence of cooking and freeze-thawing cycles on viscoelastic properties of vegetables purees. *Lebensm.-Wiss. Technol.* *34*, 549–555.
- ALVAREZ, M.D. and CANET, W. 2001b. Rheological properties of frozen vegetable purees. Effect of freeze-thaw cycles and thawing conditions. *Eur. Food Res. Technol.* *213*, 30–37.
- ALVAREZ, M.D., FERNÁNDEZ, C. and CANET, W. 2004. Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. *Eur. Food Res. Technol.* *218*, 544–553.
- ALVAREZ, M.D., FERNÁNDEZ, C. and CANET, W. 2005. Effect of freezing/thawing conditions and long-term frozen storage on the quality of mashed potatoes. *J. Sci. Food and Agric.* *85*, 2327–2340.
- BARNES, H.A., HUTTON, J.F. and WALTERS, K. 1989. *An Introduction to Rheology*, Rheology Series 3, pp. 25–35, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- BOGRACHEVA, T.Y., MEARES, C. and HEDLEY, C.L. 2006. The effect of heating on the thermodynamic characteristics of potato starch. *Carbohydr. Polym.* *63*, 323–330.
- CANET, W., ALVAREZ, M.D., FERNÁNDEZ, C. and TORTOSA, M.E. 2005. The effect of sample temperature and sensory properties of mashed potato products. *Int. J. Food Sci. and Technol.* *40*, 481–493.
- ELIASSON, A.C. and KIM, H.R. 1992. Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments I. A rheological approach for evaluation of freeze-thaw stability. *J. Texture Studies* *23*, 279–295.
- FERGUSON, J. and KEMBLOSKI, Z. 1991. *Applied Fluid Rheology*, pp 31–115, Elsevier Applied Science, London, UK.
- FERNÁNDEZ, C., ALVAREZ, M.D. and CANET, W. 2006. The effect of low-temperature blanching on the quality of fresh and frozen/thawed mashed potatoes. *Int. J. Food Sci. and Technol.* *41*, 577–595.
- GUNASEKARAN, S. and AK, M.M. 2000. Dynamic oscillatory shear testing of foods-selected applications. *Trends Food Sci. Technol.* *11*, 115–127.
- HIRASHIMA, M., TAKAHASHI, R. and NISHIMARI, K. 2004. Effects of citric acid on the viscoelasticity of corn starch pastes. *J. Agric. Food Chem.* *52*, 2929–2933.
- KIM, H.R. and ELIASSON, A.C. 1993. Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments II. Effect of molar substitution and cross-linking. *J. Texture Studies* *24*, 199–213.
- KIM, H.R., MUHRBECK, P. and ELIASSON, A.C. 1993. Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during

- freeze-thaw treatments III. Effect of cooking conditions and concentration of the starch paste. *J. Sci. Food Agric.* *61*, 109–116.
- NEHDI, M. and RAHMAN, A. 2004. Effect of geometry and surface friction of test accessory on oscillatory rheological properties of cement pastes. *ACI Materials J.* *101*, 416–424.
- PAL, R. 2000. Slippage during the flow of emulsions in rheometers. *Colloids Surf., A* *162*, 55–66.
- RAHMAN, A. and NEHDI, M. 2003. Effect of geometry, gap, and surface friction of test accessory on measured rheological properties of cement paste. *ACI Materials J.* *100*, 331–339.
- RAO, M.A. 1999. Rheology of food gum and starch dispersions. In *Rheology of Fluid and Semisolid Foods. Principles and Applications* (G.V. Barbosa-Cánovas, ed.) pp. 153–218, Aspen Publishers, Inc, Gaithersburg, MD.
- RAO, M.A. and COOLEY, H.J. 1992. Rheological behaviour of tomato pastes in steady and dynamic shear. *J. Texture Studies* *23*, 415–425.
- RICO, R., ALVAREZ, M.D. and CANET, W. 1995. Sistema de adquisición y análisis de datos. *Eurofach Electrón.* *18*, 60–65.
- ROSS-MURPHY, S.B. 1984. Rheological methods. In *Biophysical Methods in Food Research* (H.W.-S. Chan, ed.) pp. 138–199 Blackwell Scientific Publications, London, UK.
- SUZUKI, A., KANEYAMA, M., SHIBANUMA, K., TAKEDA, Y., ABE, J. and HIZUKURI, S. 1992. Characterization of lotus starch. *Cereal Chem.* *69*, 309–315.